# ZEITSCHRIFT
FÜR
# PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

**WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF**



HERAUSGEGEBEN VON

**M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF**

## ABTEILUNG A

## CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
## ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

**172. BAND, 3. HEFT**

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1935 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Z. physik. Chem. (A)

Ausgegeben im Februar 1935

Printed in Germany

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM 26.80

# Inhalt.



---

## Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

*Gero Lindau* und *R. Rhodius*, Die physikalisch-chemische Analyse adsorbierter Eiweißmoleküle in der Grenzfläche fest und flüssig. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 1. 35.)

*A. Sieverts* und *G. Zapf*, Eisen und Stickstoff. (Eingegangen am 1. 2. 35.)

*E. Abel* und *K. Hilferding*, Das Reaktionsspiel zwischen Oxalsäure, Jod, Jodat und Jodion. II. die (Dunkel) Kinetik der Jod-Oxalsäure-Reaktion. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 31. 1. 35.)

*Erich Müller* und *Wilhelm Stein*, Der Kathodenfilm bei der Elektrolyse $CrO_4$ haltiger Lösungen. (Eingegangen am 2. 2. 35.)

*M. Volmer* und *H. Wick*, Untersuchungen an Wasserstoffelektroden. (Mit 18 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 2. 35.)

*F. T. Chany* und *H. Wick*, Untersuchungen über die Halogenüberspannung. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 2. 35.)

*E. Berl* und *E. Weingaertner*, Über den Zustand der sorbierten Phase. (Mit 12 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 2. 35.)

*Camill Stüber*, Über den Elektrizitätstransport durch Phasengrenzen. System I. (Glas-Gas bzw. Dampf.) 2. Die elektrolytische Einführung von Wasserstoff, Stickstoff und Kalium in ein Glasdiaphragma und die elektrolytische Überführung von Natrium durch ein Glasdiaphragma. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 2. 35.)

*O. Reitz* und *K. F. Bonhoeffer*, Über den Einbau von schwerem Wasserstoff in wachsende Organismen. (Eingegangen am 8. 2. 35.)

---

# Über das elektrolytische Wachstum der Metallkristalle. I.

## Wachstum von Silberkristallen aus wässerigen Lösungen.

Von

**T. Erdey-Grúz.**

(Mit 34 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 12. 34.)

Es werden die Bedingungen festgestellt, unter welchen gegossene silberne Einkristallkugeln in wässerigen Lösungen elektrolytisch regelmässig, unter Auftreten von bestimmten Flächen, weiterwachsen. Die Lösungen einfacher Silbersalze sind zu diesem Zwecke ungeeignet. In den meisten Komplexsalzlösungen wachsen aber die Einkristalle, bei Stromdichten von der Grössenordnung $10^{-5}$—$10^{-4}$ A/cm², als solche weiter. Die in der Lösung enthaltenen Stoffe bestimmen es eindeutig, unabhängig von ihrer Konzentration und der Stromdichte, welche Flächen am wachsenden Kristall erscheinen.

Die in den verschiedenen Lösungen auftretenden Flächen sind folgende (in der Reihenfolge der Ausdehnung derselben):

In den Lösungen von $AgJ + KJ$ {100}, {211}, {521}.
„ „ „ „ $AgBr + KBr$ {111}, {720}, {211}.
„ „ „ „ $AgBr + H_4NBr$ {111}, {310}.
„ „ „ „ $AgBr + H_3N$ {111}, {720}, {110}.
„ „ „ „ $AgCl + H_4NCl$ {111}, {510}.
„ „ „ „ $AgCl + MgCl_2$ {111}, {100}, ({310}), ({211}).
„ „ „ „ $AgCl + H_3N$ {111}, {100}, {110}.
„ „ „ „ $Ag_2O + H_3N$ {100}, {111}.
„ „ „ „ $AgCN + KCN$ {111}, {110}, {100}, {hk0}.

**Die Ergebnisse werden mit der Kossel-Stranskischen Wachstumstheorie verglichen, und die Abweichungen, d. h. das Fehlen einiger von der Theorie vorausgesagten und das Auftreten anderer, von der Theorie nicht geforderten Flächen, werden durch die Adsorption der in der Lösung vorhandenen Moleküle und Ionen erklärt.**

**Zur Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Teilvorganges der Metallabscheidung wurden in den Lösungen, in denen ein regelmässiges Wachstum erfolgt, die Stromspannungskurven bestimmt. Es wurden drei Typen von Stromspannungskurven gefunden ($I$ = Stromdichte, $\eta$ = Überspannung): 1. $\log I \sim 1/\eta$ in den Lösungen von $AgJ + KJ$ und $Ag_2O + H_3N$, geschwindigkeitsbestimmend: Häufigkeit der zweidimensionalen Keimbildung; 2. $\log I \sim \eta$ in den Lösungen $AgBr + H_3N$, $AgCl + H_3N$, geschwindigkeitsbestimmend: Entladung der Ionen; 3. $I \sim \eta$ in den Lösungen $AgBr + KBr$, $AgBr + H_4NBr$ (?), $AgCl + H_4NCl$, $AgCN + KCN$, geschwindigkeitsbestimmend: die Ionennachlieferung zu den wachsenden Stellen.**

Die Untersuchung der elektrolytischen Wachstumserscheinungen der Metallkristalle ist von zwei Gesichtspunkten aus von Interesse. Die theoretischen Untersuchungen von Volmer[1]), Kossel[2]) und insbesondere von Stranski[3]) haben es ermöglicht, aus den Erscheinungen des Kristallwachstums Rückschlüsse auf die beim Wachsen vor sich gehenden molekularen Vorgänge zu ziehen. Die Folgerungen der Wachstumstheorien wurden mehrfach mit der Erfahrung verglichen und bestätigt gefunden. So ist es Kossel und Stranski gelungen, alle Einzelheiten der an *NaCl* ausgeführten Kugelwachstumsversuche von Spangenberg[4]) und Mitarbeitern zu erklären. Auch die Ergebnisse der Untersuchungen von Straumanis[5]) an Metallkristallen, die aus der Dampfphase wachsen, stehen in bestem Einklang mit der Theorie von Kossel und Stranski. Während also die Verhältnisse beim Wachsen von rein heteropolaren und homöopolaren Kristallen in den einfachsten Fällen, wenigstens qualitativ, als geklärt gelten dürfen, liegen ausgedehntere systematische Untersuchungen über das elektrolytische Wachstum der Metallkristalle nicht vor[6]). Die Metallkristalle können zwar in erster Annäherung als homöopolar betrachtet werden, aber beim elektrolytischen Wachstum derselben sind die Verhältnisse doch wesentlich anders als beim Wachstum aus der Dampfphase. Es werden nämlich in diesem Falle, wie bereits Stranski[7]) bemerkt hat, über die Gitterkräfte noch rein elektrostatische Kräfte überlagert. An den submikroskopischen Kanten und Spitzen der Kristalle wird eine wesentlich höhere Ladungsdichte herrschen als im Inneren der Flächen, und die Anlagerungsenergien werden an diesen Stellen, verglichen mit dem rein homöopolaren Wachstum, erhöht. Dies führt zu einer begünstigten Metallabscheidung an diesen Ecken und Kanten, was oft zu den bekannten nadel- oder fadenförmigen Ausscheidungen Veranlassung gibt. Von diesem

---

[1]) Volmer, M., Z. physik. Chem. **52** (1922) 267. Volmer, M. und Schulze, W., Z. physik. Chem. **156** (1931) 1. [2]) Kossel, W., in Leipziger Vorträge: Quantentheorie und Chemie, 1. Vortrag; Naturwiss. **18** (1930) 901. [3]) Stranski, I. N., Z. physik. Chem. **136** (1928) 259; (B) **11** (1931) 342. Stranski, I. N. und Kaischew, R., Z. Kristallogr. **78** (1931) 373. Stranski, I. N., Kaischew, R. und Krastanov, L., Z. Kristallogr. **88** (1934) 325. [4]) Spangenberg, K., Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. Mügge-Festband (1928) 1197. Neuhaus, A., Z. Kristallogr. **68** (1928) 15. [5]) Straumanis, M., Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 316; (B) **19** (1932) 63; (B) **26** (1934) 246; Z. Kristallogr. (A) **89** (1934) 487. [6]) Ergebnislos gebliebene Wachstumsversuche siehe Kreuchen, H., Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 161. [7]) Stranski, I. N., Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 346.

Gesichtspunkte aus schien es von Interesse zu untersuchen, unter welchen Bedingungen ein regelmässiges elektrolytisches Wachstum, das zu gut entwickelten Kristallflächen führt, möglich ist, und wie sich die Ergebnisse zu der Theorie von KOSSEL und STRANSKI stellen.

Es wurde aber auch ein anderer Gesichtspunkt bei den vorliegenden Versuchen vor Auge gehalten. Vor einiger Zeit wurde gezeigt[1]), dass man aus der Untersuchung der Stromspannungskurve auf den Mechanismus der Metallabscheidung schliessen kann, indem die Form ersterer durch den langsamsten Teilvorgang der Metallabscheidung bestimmt ist. Stromspannungskurven, die an gewöhnlichen mikrokristallinen Kathoden aufgenommen werden, sind zu diesem Zwecke nicht gut geeignet, denn die Abscheidung erfolgt unter diesen Bedingungen an den verschiedenen kristallographischen Flächen der einzelnen Kristallite und ist von der Bildung von neuen Kristalliten begleitet. Einfache Verhältnisse sind nur dann zu erwarten, wenn bei der Aufnahme der Stromspannungskurve nur einige bzw. möglichst nur *eine* gut entwickelte Fläche wächst. Es erschien daher wünschenswert, die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen die Elektrolyse zur Bildung von gut entwickelten makroskopischen Flächen führt, damit die nötige Vorbedingung zur Aufnahme von theoretisch einfach deutbaren Stromspannungskurven vorliege.

**Anordnung der Wachstumsversuche.**

Die Aufgabe der Wachstumsversuche war es, nach der Ermittlung der für das regelmässige Wachstum günstigen Bedingungen festzustellen, welche Flächen an einem wachsenden Silberkristall auftreten und wie sich die Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Flächen zueinander verhalten. Es erschien am zweckmässigsten die Methode des Kugelwachstums, die SPANGENBERG und Mitarbeiter[2]) bei den Salzkristallen zu grosser Vollkommenheit entwickelt haben, zu dem vorliegenden Zweck umzugestalten. Es wurden deshalb kugelförmige Silbereinkristalle als Ausgangskörper gewählt, von denen je einer als Kathode in der Mitte einer als Anode dienenden silbernen Hohlkugel sich befand. Dadurch wurde eine vollkommen gleichmässige Verteilung der Stromlinien auf der Einkristallkathode bewirkt und allen kristallographischen Flächen die gleiche Möglichkeit zum Entwickeln gegeben.

[1]) ERDEY-GRÚZ, T. und VOLMER, M., Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 203; **157** (1931) 165. [2]) SPANGENBERG, K., loc. cit.

Die Einkristalle wurden aus der Schmelze nach dem etwas umgestalteten Bridgmanschen Verfahren[1]) in Graphittiegeln dargestellt. Die Form des Graphittiegels ist aus Fig. 1 ersichtlich. Das zu schmelzende Silber wurde in den oberen Teil gegeben und in einem evakuiertem Porzellanrohr, das in einem elektrischen Ofen erhitzt wurde, geschmolzen. Dann wurde einige Sekunden lang Luft in das Rohr hineingelassen, wodurch das Silber in den unteren kugelförmigen Teil (von 6 mm Durchmesser) des Tiegels gedrückt wurde. Nachdem das geschmolzene Silber noch einige Zeit im Vakuum stand, um die gelöste Luft möglichst zu entfernen, wurde das Porzellanrohr langsam aus dem vertikal stehenden Ofen herausgelassen. Der Inhalt des Tiegels erstarrt unter diesen Bedingungen mit ziemlicher Sicherheit als ein einziger kugelförmiger Kristall von 6 mm Durchmesser, der einen dünnen Stiel besitzt (Fig. 2). Die so gewonnenen Kristalle geben meist erst nach dem Anätzen mit verdünnter Salpetersäure die charakteristischen Einkristallreflexe, die in einfacher Weise die Feststellung ermöglichen[2]), ob wirklich ein Einkristall vorliegt oder nicht.

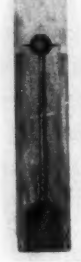


Fig. 1.

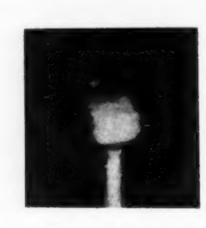


Fig. 2. Einkristallkugel mit $HNO_3$ angeätzt.

Die elektrolytischen Wachstumsversuche wurden in luftdicht verschlossenen Glasgefässen mit eingeschliffenem Stopfen ausgeführt (Fig. 3, in der Abbildung ist eine Halbkugel entfernt). Die Anode bestand aus zwei Feinsilberhalbkugeln, die mit je einem Stiel versehen waren. Halbkugel und Stiel waren aus einem Stück, ohne Lötstellen, gepresst. Die Einkristallkathode wurde so in die Mitte der Anodenkugel gesetzt, dass nur der kugelförmige Teil des Kristalls frei war, während der Stiel und der silberne Zuleitungsdraht mit

Fig. 3.

[1]) Bridgman, P. W., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **60** (1925) 305. Elam, C. F., Proc. Roy. Soc. London (A) **112** (1926) 289. [2]) Vgl. Bridgman, P. W., loc. cit.

einem Glasrohr isoliert war. Um die störende Wirkung der Lokalströme zu vermeiden, die bei den Temperaturänderungen des Zimmers auftreten könnten, wurden die Versuche in einem Thermostaten von 25° C ausgeführt.

Von grosser Wichtigkeit für das Gelingen der Wachstumsversuche ist die Reinheit der Oberfläche des Einkristalls. Derselbe wurde unmittelbar vor dem Ansetzen des Versuches mit Salpetersäure angeätzt und 10 bis 20 Stunden lang im elektrischen Ofen auf 800° C erhitzt, wodurch auch etwaige Spannungen im Kristall sich ausgeglichen haben. Nach dem Glühen wurde jede Berührung der Kristalloberfläche sorgfältig vermieden. Die geglühte Oberfläche sieht ähnlich der in Salpetersäure angeätzten[1]) aus, ist nur glänzender und zeigt ebenfalls die charakteristischen Einkristallreflexe.

Die Stromdichte wurde zwischen 0·8 bis $300 \cdot 10^{-5}$ A/cm$^2$ variiert. Die günstigsten Resultate wurden im allgemeinen mit einer Stromdichte von 3 bis $6 \cdot 10^{-5}$ A/cm$^2$ erreicht. Da in 1 cm$^2$ der Würfelfläche des Silbers $1{\cdot}2 \cdot 10^{15}$ Atome vorhanden sind, wird bei einer Stromdichte von $2 \cdot 10^{-4}$ A/cm$^2$ je eine Netzebene in der Sekunde auf der Würfelfläche aufgebaut. Die Besetzungsdichte der anderen Flächen ist zwar verschieden, aber Stromdichten von einigen $10^{-5}$ A/cm$^2$ entsprechen auch da grössenordnungsmässig einer Abscheidung von einigen Atomschichten in der Sekunde. Diese Grösse für die günstigste Wachstumsgeschwindigkeit steht merkwürdigerweise in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von NEUHAUS[2]), der bei seinen Wachstumsversuchen an Steinsalzkristallen dieselbe Geschwindigkeit für das günstigste Wachstum gefunden hat. Die obere Grenze, bei der noch ein regelmässiges Weiterwachsen der Einkristallkathode erfolgt, variiert in den verschiedenen Lösungen zwischen 80 bis $300 \cdot 10^{-5}$ A/cm$^2$.

Als Elektrolyte kamen folgende einfachen und komplexen Silbersalzlösungen in Anwendung: $AgNO_3$, $AgNO_3 + KNO_3$, $AgClO_4$, $AgF$; $AgJ + KJ$, $AgBr + KBr$, $AgBr + H_4NBr$, $AgBr + H_3N$, $AgCl + H_3N$, $AgCl + H_4NCl$, $AgCl + MgCl_2$, $AgCN + KCN$, $Ag_2O + H_3N$, $AgSCN + KSCN$, $AgNO_2 + KNO_2$. Die Lösungen wurden aus analysenreinen Substanzen mit doppelt destilliertem Wasser hergestellt. Bei der Herstellung der Komplexsalzlösungen wurde so verfahren, dass zuerst

[1]) Vgl. LEROUX, S. und RAUB, Z. anorg. allg. Chem. **188** (1930) 205.
[2]) NEUHAUS, A., Z. Kristallogr. **68** (1928) 15.

das unlösliche Silbersalz gefällt wurde, und nach gründlichem Waschen in der das komplexbildende Ion bzw. Molekül im Überschuss enthaltenden Lösung gelöst wurde.

## Ergebnisse der Wachstumsversuche.

### Die einfachen Silbersalzlösungen.

Zuerst wurden die Versuche in den Lösungen der einfachen Silbersalze $AgNO_3$, $AgClO_4$, $AgF$ von der Konzentration 0·2 bis 2 norm. mit Stromdichten von 1 bis $20 \cdot 10^{-5}$ A/cm² ausgeführt. In keiner von diesen Lösungen war eine regelmässige Weiterentwicklung der Einkristallkathode zu erreichen.

In den Silbernitratlösungen erfolgt die Abscheidung des Silbers nur an einzelnen Stellen der Einkristallkathode, und zwar meistens in Form von kleinen Kriställchen, die alle dieselbe Orientierung aufwiesen wie die Einkristallunterlage, seltener in Form von verästelten Fäden, die meistens auch nach dem Einkristall orientiert waren. An den übrigen Stellen der Einkristallunterlage erfolgt keine Silberabscheidung. Die Zahl der „aktiven Stellen“, an denen die Bildung von Kriställchen oder Fäden einsetzt, beträgt bei etwa $1 \cdot 10^{-5}$ A/cm² nur 8 bis 10 pro cm², wächst aber mit zunehmender Stromdichte. Setzt man zu der Lösung $KNO_3$ in grösserer Konzentration (2·5 norm.), so nimmt die Zahl der Kriställchen zu, und bei längerer Versuchsdauer wachsen sie zusammen. Dadurch entsteht ein mosaikartiges Gebilde, in der jedoch die Oberflächen der einzelnen Bausteine des Mosaiks nicht in einer Ebene liegen (Fig. 4).

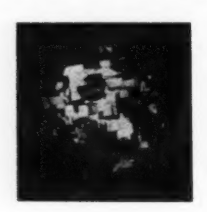


Fig. 4. Lsg.: 0·5 norm. $AgNO_3$ + 2·5 norm. $KNO_3$ + 0·1 norm. $HNO_3$; $I = 20 \cdot 10^{-5}$; 2 $W$[1]).

Aus den $AgClO_4$-Lösungen erfolgt die Abscheidung ebenfalls nur an einzelnen Stellen der Oberfläche, und zwar in kleinen Flocken, die im Gegensatz zu den Ergebnissen in den $AgNO_3$-Lösungen keine sichtbaren Flächen zeigen. In den $AgF$-Lösungen erscheint der überwiegend grösste Teil der Oberfläche passiv, und nur an ganz wenigen Stellen bilden sich feine Fäden, die nur ganz locker auf dem Einkristall sitzen.

[1]) In der Unterschrift der Figuren bedeutet: Lsg. Zusammensetzung der Versuchslösung; $I$ Stromstärke in 10 A während der Elektrolyse; $W$ Wochen (Dauer der Elektrolyse).

Die nur stellenweise erfolgende Abscheidung des Silbers aus diesen Lösungen ist wohl auf das Vorhandensein von scharfen submikroskopischen Ecken oder Kanten zurückzuführen, die während der Elektrolyse eine hohe Ladungsdichte aufweisen. An diesen Stellen wird die Silberabscheidung derartig erleichtert, dass die Abscheidung nur hier beginnt. Etwas merkwürdig erscheint es, dass sich die so gebildeten Keime oft zu Kriställchen mit mehr oder weniger gut ausgebildeten Flächen entwickeln. Obwohl bei dieser weiteren Entwicklung die Spitzenwirkung der Ecken und Kanten keine Rolle mehr spielen kann, bleibt der ursprünglich passive Teil der Oberfläche auch weiterhin passiv. Diese Erscheinung steht wohl mit der folgenden in engem Zusammenhang: Betrachtet man das elektrolytische Wachstum von kleinen Silberkriställchen in Silbernitratlösung unter dem Mikroskop, so kann man die Entwicklung der einzelnen Flächen gut beobachten. Unterbricht man den Strom auf kurze Zeit, so wachsen beim Wiedereinschalten die früheren Flächen nicht weiter, sondern es bilden sich neue Kriställchen[1]). An den ganz neu entstandenen Flächen erfolgt also die Abscheidung leichter als an älteren, bereits stromlos in der Lösung gestandenen. Dieses Verhalten ist vielleicht durch eine „Verunreinigung" der Oberfläche infolge Adsorption von gelöstem Sauerstoff oder sonstigen spurenweise vorhandenen Fremdstoffen verursacht, und aus dem gleichen Grunde erklärt sich wohl das Verhalten der Einkristalle in den $AgNO_3$-Lösungen.

## Die Wachstumsversuche in den Komplexsalzlösungen.

Um ein regelmässiges elektrolytisches Wachstum der Einkristallkathode zu bewirken, muss die oben angedeutete Spitzenwirkung unschädlich gemacht werden. Zu diesem Zwecke scheint die adsorptive Blockierung der als aktive Zentren wirkenden submikroskopischen Ecken und Kanten geeignet zu sein. Als Adsorptive müssen natürlich Substanzen gewählt werden, die ein grosses Adsorptionspotential am Silber haben, andernfalls würden die durch die Spitzenwirkung herangezogenen Silberionen die Moleküle des Adsorptivs von der Oberfläche mit Leichtigkeit verdrängen. Als zweckentsprechende Substanzen kommen diejenigen in Betracht, die mit dem Silber Komplexionen zu bilden vermögen. Die Silberatome an den scharfen Ecken und Kanten molekularer Dimension können ja eigentlich als teilweise ionisiert betrachtet werden. Es ist also anzunehmen, dass

[1]) Vgl. KOHLSCHÜTTER, V. und TORRICELLI, A., Z. Elektrochem. 38 (1932) 213.

diese die in der Lösung vorhandenen komplexbildenden Ionen oder Moleküle adsorbieren, indem letztere mit dem Silberion des Kristalls an dessen freier Seite gewissermassen einen Teil eines Komplexions bilden. Dass die Adsorptionspotentiale in diesem Falle gross sein müssen, geht aus der Stabilität der Komplexionen hervor. Es ist also zu erwarten, dass durch diese Adsorption die aktiven Stellen blockiert werden, indem die Anlagerungsenergie an diesen Stellen wesentlich erniedrigt wird. Infolgedessen wird die Abscheidung an den Flächenmitten bevorzugt, und ein regelmässiges elektrolytisches Weiterwachsen des Einkristalls unter Bildung von makroskopischen Flächen ist begünstigt.

Das Vorhandensein von kapillaraktiven komplexbildenden Ionen in der Lösung bedeutet natürlich auch in anderer Hinsicht eine wesentliche Veränderung der Bedingungen gegenüber den einfachen Salzlösungen. Die kapillaraktiven Ionen bzw. Moleküle der Lösung werden nämlich nicht nur an den Ecken und Kanten sondern auch an den Flächen adsorbiert, und zwar ist anzunehmen, dass die Adsorptionspotentiale an den verschiedenen kristallographischen Flächen verschieden sind. Es werden also die Abscheidungsenergien an den einzelnen Flächen verschieden stark beeinflusst, und infolgedessen wird auch die relative Wachstumsgeschwindigkeit derselben geändert. Infolge dieser Änderung kann sogar die Reihenfolge der Wachstumsgeschwindigkeiten in den verschiedenen Lösungen verschieden sein.

Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Arten von Lösungen besteht in der Art des Abscheidungsvorganges, der in den Komplexsalzlösungen sicherlich ein anderer ist als in den einfachen Salzlösungen. Auf diese Frage kommen wir weiter unten noch zurück.

Im folgenden werden die Ergebnisse der in den verschiedenen Komplexsalzlösungen ausgeführten (insgesamt 180) Versuche behandelt. Wo nicht besonders bemerkt, war die Stromdichte 4 bis $5 \cdot 10^{-5}$ A/cm².

**$AgJ$ gelöst in $KJ$-Lösungen.** $AgJ$ wird von konzentrierteren $KJ$-Lösungen reichlich unter Bildung von verschiedenen komplexen Anionen ($Ag_2J_4^{2-}$ bis $AgJ_4^{3-}$) gelöst. Bei den meisten Versuchen enthielt die Lösung $AgJ$ in 0·2 norm. und $KJ$ in 2·4 norm. Konzentration, doch wurden Versuche zum Studium des Konzentrationseinflusses auch bei anderen Konzentrationen ausgeführt.

In den Jodidlösungen ist ein regelmässiges Weiterwachsen der Einkristallkathode bei genügend sauberem Vorgehen leicht zu erreichen. Die aus diesen Lösungen gewachsenen Kristalle sind in erster

Reihe durch das Auftreten von verhältnismässig grossen Würfelflächen gekennzeichnet. Die Würfelflächen sind glänzend aber nicht spiegelglatt, sondern ein wenig wellig. Die einzelnen äusserst flachen Wellen werden manchmal durch feine (nicht gerade) Linien voneinander getrennt. Abgesehen von den Versuchen bei der grössten Stromdichte ($300 \cdot 10^{-5}$ A/cm$^2$) sind die Würfelflächen bei allen Kristallen (23 Stück), unabhängig von der Stromdichte und Konzentration der Lösung, die in grösster Ausdehnung und in bester Entwicklung auftretenden Flächen. In kleinerer Ausdehnung treten noch die Flächen des Deltoidikositetraeders {211} und des Hexakisoktaeders {521} auf. In den Jodidlösungen hat also die Würfelfläche die kleinste Wachstumsgeschwindigkeit.

Die {100}-Flächen treten gleich am Anfang der Entwicklung (Fig. 5) als kleine Quadrate auf, die, besonders solange sie noch klein sind, die Spuren von schichtweisem Wachsen zeigen (es sind nämlich von der Mitte der Fläche ausgehende Schichten zu sehen, die die Grenze der Fläche noch nicht erreicht haben). Neben {100} treten kleine glänzende glatte {521}-Flächen auf, die mit ersterem ziemlich gut entwickelte Kanten bilden. Die spitzeren Kanten zwischen zwei {521} sind, soweit vorhanden, sehr gut entwickelt. Die stumpferen Kanten sind nicht vorhanden, in diesen Richtungen gehen die {521}-Flächen allmählich in die Kugeloberfläche über. In den meisten Fällen sind aber die schärferen Kanten durch schmale {211}-Flächen abgestumpft, die eine feine Streifung parallel der Würfelkante zeigen. Die Seitenflächen der Streifen bildet {100}. Dagegen ist auf {521} keine Streifung wahrzunehmen. Die Kanten zwischen {211} und {521} sind gut entwickelt. An den übrigen Stellen wächst die Kugeloberfläche als solche weiter, und andere Flächen ({111}, {110}) machen sich höchstens durch das für flächenlose Einkristalle charakteristische Reflexionsvermögen in der betreffenden Richtung der flächenfreien Teile der Kugeloberfläche bemerkbar, treten aber in makroskopischer Ausdehnung nicht auf. An der Stelle der {111}-Flächen ist oft eine Vertiefung vorhanden.



Fig. 5. Lsg.: 0·2 norm. $AgJ$ + 2·4 norm. $KJ$; $I = 5 \cdot 10^{-5}$; 1 $W$; Quadrat: {100}; Streifen {211}; ausserdem {521}.

Im weiteren Laufe der Entwicklung dehnt sich {211} in sehr charakteristischer Weise auf Kosten von {521} aus (Fig. 6). {100}

wird zunächst von {211} umgeben und dadurch vom {521} getrennt. Infolgedessen verlieren die Würfelflächen ihre quadratische Form und werden an den Ecken mehr oder weniger abgerundet. Später (nach 3 bis 4 Wochen) verschwindet {521} vollkommen vom Kristall. Die Streifung von {211} vergröbert sich während der Entwicklung, und sobald die benachbarten {211}-Flächen einander berühren, tritt auch eine der {211}-Kante parallele Streifung auf. Die Seiten letzterer bilden schmale {211}-Flächen. An der Stelle der {111}-Flächen ist meistens auch noch in diesem Stadium der Entwicklung eine Vertiefung vorhanden (infolgedessen ist die entsprechende {211}-Ecke nicht ausgebildet).

{100} nimmt beim weiteren Wachsen immer mehr zu (Fig. 7), aber die Bildung von Würfelecken und Kanten war im allgemeinen

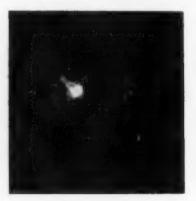


Fig. 6. Lsg.: 0·2 norm. $AgJ$ + 2·4 norm. $KJ$; $I = 4 \cdot 10^{-5}$; 2 $W$; {100} umgeben von {211}; ausserdem {521} (schwarz).



Fig. 7. Lsg.: 0·2 norm. $AgNO_3$ + 2·4 norm. $KJ$; $I = 20 \cdot 10^{-5}$; 2 $W$; {100}, {211}.

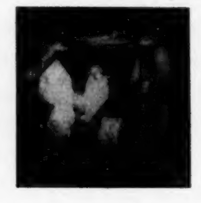


Fig. 8. Lsg.: 0·2 norm. $AgJ$ + 2·4 norm. $KJ$; $I = 5 \cdot 10^{-5}$; 12 $W$; {100}, an den Ecken {30 16 16}.

auch nach 12 Wochen nicht zu beobachten, denn sie sind durch ziemlich grosse und grob gestreifte {211}-Flächen abgestumpft.

Ausnahmsweise kam es auch vor, dass die Entwicklung nicht in der geschilderten regelmässigen Weise vor sich ging, sondern an einzelnen Stellen der Oberfläche überhaupt keine Abscheidung erfolgt ist. In diesen Fällen erscheint statt {211} das diesem sehr naheliegende {30 16 16}. In zwei Fällen hat sich der Einkristall beinahe ausschliesslich in Richtung der Würfelecken entwickelt (Fig. 8). Der Kristall sieht in diesem Falle so aus, als ob sich in diesen Richtungen einzelne Kristalle gebildet hätten, die bei der Weiterentwicklung teilweise zusammengewachsen sind und mehr oder weniger glatte Würfelflächen bilden. Bei diesen Kristallen treten auch gut entwickelte Würfelkanten auf, die Ecken sind aber meistens durch {30 16 16} abgestumpft. An einigen der schlecht entwickelten Kristalle

treten am Rande oder im Grunde kraterartiger Vertiefungen kleine {111}-Flächen auf. Diese Erscheinungen sind wohl auf das spurenweise Vorhandensein von kapillaraktiven Verunreinigungen zurückzuführen.

Die beschriebenen Erscheinungen sind charakteristisch für die Jodidlösungen. Andere Flächen treten weder bei der Änderung der Konzentration von *AgJ* oder *KJ* noch der der Stromdichte auf. Durch die Änderung der Konzentration wird höchstens die Beschaffenheit der Flächen etwas verändert. So sind in einer mit *AgJ* gesättigten 1·2 norm. *KJ*-Lösung die {100}-Flächen etwas glatter und glänzender, die {211}- und {521}-Flächen zeigen dagegen eine viel gröbere Streifung, {211} tritt auch erst später auf (Fig. 9, {211} fehlt noch, aber nach 6 Wochen Wachstumszeit tritt es schon auf). Sinkt die Konzentration des *KJ* unter eine gewisse Grenze, so ist kein regelmässiges Wachstum mehr zu erreichen: In einer mit *AgJ* gesättigten 0·6 norm. *KJ*-Lösung erfolgt die Silberabscheidung dendritisch, obwohl unter den Dendriten noch kleine Flächen an der Einkristalloberfläche zu bemerken sind.

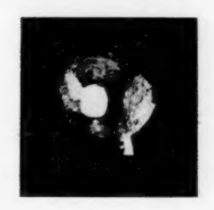


Fig. 9. Lsg.: 1·2 norm. *KJ* gesättigt mit *AgJ*; $I = 4 \cdot 10^{-5}$; 4 *W*; {100}, stark gestreifte {521}.

Ändert man bei gegebener Konzentration (0·2 norm. *AgJ* + 2·4 norm. *KJ*) die Stromdichte, so ist zwischen 0·8 bis $10 \cdot 10^{-5}$ A/cm² keine wesentliche Änderung am wachsenden Kristall zu beobachten. Bei etwa 15 bis $20 \cdot 10^{-5}$ A/cm² beginnt die relative Ausdehnung des {100} bei ungeänderter Beschaffenheit zugunsten des {211} abzunehmen. Letzteres ist manchmal sehr schön ausgebildet, spiegelglatt (Fig. 10), nur mit mikroskopischer Streifung und zeigt oft tadellose Kanten. Bei weiterer Steigerung der Stromdichte nimmt die relative Ausdehnung von {100} immer mehr ab, die von {211} nimmt dagegen zu. Bei $300 \cdot 10^{-5}$ A/cm² tritt {100} überhaupt nicht mehr auf, der Kristall ist durch {211}-Flächen begrenzt, die glänzend aber etwas wellig sind und viele recht dicke Wachstumsschichten aufweisen. Infolge dieser starken Schichtung sind die Kanten schlecht ausgebildet.

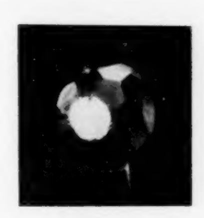


Fig. 10. Lsg.: 0·2 norm. *AgJ* + 2·4 norm. *KJ*; $I = 16 \cdot 10^{-5}$; 2 *W*; {100}, {211}.

**4·2 norm. *KBr*-Lösung, mit *AgBr* gesättigt.** Diese Lösung ist noch günstiger für das elektrolytische Wachstum als die Jodid-

lösungen, denn die Flächen sind glatter, und es kommt viel seltener vor, dass einzelne Teile des Kristalls nicht regelmässig wachsen. Die aus Bromidlösungen gewachsenen Kristalle sind durch das Auftreten von {111}, {720} und {211} gekennzeichnet.

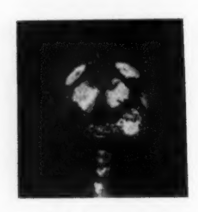


Fig. 11. Lsg.: 4·2 norm. *KBr* gesättigt mit *AgBr*; $I = 3{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$; 2 *W*. In der Mitte {720}, an den Ecken {111}.

Gleich am Anfang der Entwicklung erscheinen spiegelglatte Oktaederflächen, die nur unter der Lupe sichtbare feine, unregelmässige Streifung aufweisen. Charakteristisch ist es, dass in der Mitte der Oktaederflächen meistens eine kleine Vertiefung vorhanden ist. Neben den Oktaederflächen treten kleine {211}-Flächen auf, die stark parallel der {111}-Kante gestreift sind. Gleichzeitig mit {111} und in ungefähr gleicher Ausdehnung erscheinen spiegelglatte {720}-Flächen, die nur parallel der (nicht vorhandenen) Würfelkante fein gestreift sind. Die {720}-Flächen gehen anfangs ohne Kanten in die ursprüngliche Kugeloberfläche über bzw. haben einen unregelmässigen Rand (Fig. 11). Würfelflächen sind überhaupt nicht vorhanden, an diesen Stellen bleibt die Oberfläche auch weiterhin gewölbt.



Fig. 12. Lsg.: 4·2 norm. *KBr* gesättigt mit *AgBr*; $I = 4 \cdot 10^{-5}$; 7 *W*; {720}, an den Ecken {111}, rechts an derselben Stelle der Kante beginnende Wachstumsschichten an zwei Flächen.

Im weiteren Verlaufe der Entwicklung wird {111} etwas löcherig, bleibt aber sonst glatt und nimmt in Ausdehnung gegenüber {720} etwas ab. Die normale Wachstumsgeschwindigkeit von letzterer ist also etwas kleiner als die von {111}. Die {720}-Flächen bleiben auch weiterhin spiegelglatt und bilden, nachdem sie sich genügend ausgebreitet haben, gut ausgebildete Kanten miteinander und mit den {111}-Flächen. An einem Exemplar ist {111} ziemlich lückenhaft und {720} zeigt dicke, von den Kanten ausgehende dreieckförmige Schichtung. An einigen Stellen ist es gut sichtbar, dass diese Wachstumsschichten von derselben Stelle der Kante auf die benachbarten Flächen sich ausbreiten (Fig. 12, rechts).

Der längste Versuch in der Bromidlösung dauerte 8 Wochen lang bei $4 \cdot 10^{-5}$ A/cm² (Fig. 13). Die Beschaffenheit der Flächen zeigt keine wesentliche Änderung gegenüber dem beschriebenen, nur die

Streifung der sonst tadellosen {720}-Flächen ist schon mit dem blossen Auge sichtbar. Die Kanten sind überall tadellos, {211} erscheint nur an einigen Stellen und ist sehr klein. Von {100} ist keine Spur sichtbar.

Vergrössert man die Stromdichte, so tritt schon bei $20 \cdot 10^{-5}$ A/cm$^2$ an allen Flächen dicke Schichtung auf, aber es erscheinen nur diejenigen Flächen, die auch bei kleineren Stromdichten auftreten.

**14·5 norm. $H_3N$ mit $AgBr$ gesättigt.** Die Wachstumsverhältnisse sind hier sehr ähnlich denen in $KBr$-Lösungen, nur erscheint hier statt {211} das Rhombendodekaeder. Die aus den ammoniakalischen $AgBr$-Lösungen gewachsenen Kristalle sind also durch die Flächen {111}, {720}, {110} gekennzeichnet.

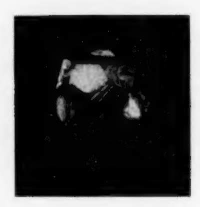


Fig. 13. Lsg.: 4·2 norm. $KBr$ gesättigt mit $AgBr$; $I = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$; 8 $W$; {720}, an den Ecken {111}.

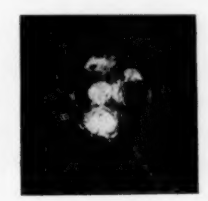


Fig. 14. Lsg.: 14·5 norm. $H_3N$ gesättigt mit $AgBr$; $I = 4 \cdot 10^{-5}$; 2 $W$. In der Mitte {110}, oben und unten {111}, rechts und links {310}.



Fig. 15. Lsg.: 11·5 norm. $H_3N$ gesättigt mit $AgBr$; $I = 5 \cdot 10^{-5}$; 3·5 $W$. In der Mitte {110}, oben und unten {111}, rechts und links {310}.

{110} tritt gleich am Anfang der Entwicklung in Form von kleinen mehr oder weniger ovalen Flächen auf (Fig. 14), die nur am Rande ungefähr der {111}-Kante parallele Treppen zeigen. Gleichzeitig erscheinen auch einerseits etwas grössere aber nicht so glatte {111}-Flächen, die von der Mitte ausgehende Wachstumsschichten mit unregelmässigem Rande zeigen, andererseits kleine {720}-Flächen, die meistens der (nicht vorhandenen) Würfelkante parallel gestreift sind. Diese Streifung ist manchmal gekrümmt. Im Laufe der weiteren Entwicklung nehmen alle Flächen an Ausdehnung zu, die Streifung von {720} wird gröber. {110} bleibt auch weiterhin gut entwickelt, glänzend, wenn auch nicht spiegelglatt, und zeigt höchstens sehr feine von den Kanten ausgehende Wachstumsschichten mit unregelmässigem Rande. Die Wachstumsschichten der {111}-Flächen gehen solange von der Mitte der Fläche aus (Fig. 15), bis letztere die benach-

barten Flächen berühren. Sobald aber das Wachstum so weit fortgeschritten ist, dass die Kanten des {111} und der benachbarten Flächen ({110}, {720}) ausgebildet werden, beginnen die Wachstumsschichten nicht mehr in der Mitte der {111}-Flächen sondern an den Kanten (Fig. 16 oben rechts). Gleichzeitig werden die {111}-Flächen glatter, die inzwischen kleiner gewordenen {110}-Flächen werden dagegen löchrig. {720} entwickelt sich unverändert weiter. Schliesslich verschwindet {110}, und der Kristall wird nur von grossen, etwas welligen {111}- und durch etwas kleinere, gestreifte {720}-Flächen begrenzt.



Fig. 16. Lsg.: 14·5 norm. $H_3N$ gesättigt mit $AgBr$; $I = 4 \cdot 10^{-5}$; 12 $W$. In der Mitte {110}, oben und unten {111}, rechts und links {310}; am Würfelpol gewölbt.

Bei $1·3 \cdot 10^{-5}$ A/cm² ist das Ergebnis dasselbe. Bei Stromdichten von 20 bis $30 \cdot 10^{-5}$ A/cm² zeigen die {111}- und {110}-Flächen grobe Schichtung, {720} bleibt aber meistens noch glatt. Auch bei $88 \cdot 10^{-5}$ A/cm² treten noch einzelne {720}-Flächen auf. Bei $300 \cdot 10^{-5}$ A/cm² wird die Abscheidung dendritisch-schwammig, unter den Dendriten aber, wo die Stromdichte infolge der Metallabscheidung an den äusseren Teilen der Dendrite klein ist, bilden sich noch glänzende Flächen.

Es wurden Versuche auch **in 5·1 norm. $H_4NBr$-Lösungen, die mit $AgBr$ gesättigt waren,** angesetzt. In dieser Lösung ist nur selten ein einigermassen regelmässiges Weiterwachsen der Einkristallkathode zu erreichen. Es entwickeln sich meistens nur an einigen Stellen des Kugelkristalls sichtbare Flächen, die aber auch uneben und lückenhaft sind. An den in dieser Lösung gewachsenen Kristallen erscheint nur {111} und {310}. Die {111}-Flächen zeigen, solange sie noch keine scharfen Kanten haben, Wachstumsschichten, die von der Mitte der Fläche ausgehen. Sobald aber {111} die benachbarten Flächen in Kanten schneidet, beginnen die Wachstumsschichten an den Kanten. Die Tetrakishexaederflächen sind so schlecht entwickelt, dass sie im Goniometer nur verwaschene Reflexe geben und infolgedessen nur annäherungsweise als {310} identifiziert werden können. Auch hier ist keine Spur von {100} vorhanden.

**Die ammoniakalischen $AgCl$-Lösungen** sind sehr gut zu den Wachstumsversuchen geeignet. Die meisten Versuche wurden in einer 0·2 norm. Lösung von $AgCl$ in 14·5 norm. Ammoniak mit einer Strom-

dichte von $4 \cdot 10^{-5}$ A/cm² ausgeführt. Die aus diesen Lösungen gewachsenen Kristalle sind durch das Auftreten von {111}, {100} und {110} gekennzeichnet.

Am Anfang der Entwicklung erscheinen die {111}-Flächen in grösster Ausdehnung, die in eigentümlicher Weise, durch Wachstumsschichten, die von der Seite der Kugelkalotte ausgehen, wachsen (Fig. 17). Sie erscheinen in Aufsicht auch dann schon einheitlich, wenn sie in der Wirklichkeit noch aus durch die Wachstumsschichten gebildeten vielen Treppen bestehen (Fig. 18). In der Mitte der Flächen wölbt sich die Kugeloberfläche. Die Seiten der Wachstumsschichten werden von kleinen {110}- und {100}-Flächen gebildet. In der Richtung der {111}-Normalen reflektiert der ganze Kristall mit Ausnahme der {110}- und {100}-Pole. Es treten auch kleine, spiegelglatte {110}-Flächen auf, die parallel der Oktaederkante fein gestreift sind. In der Richtung der {110}-Normale reflektiert ein $X$-förmiger Teil des Kristalls. Diese Reflexe sind durch die {110}-Seiten der Wachstumsschichten von {111} und {100} verursacht. Ausserdem erscheinen ziemlich grosse {100}-Flächen, die von der Mitte der Fläche ausgehende Wachstumsschichten zeigen (Fig. 19). Im Laufe des weiteren Wachstums (4 bis 6 Wochen) entwickeln sich {100} und {111} zu grösseren ebenen Flächen, die allerdings mehr oder weniger dicke Wachstumsschichten zeigen. Wegen letzteren sind die Kanten nicht von sehr guter Beschaffenheit. Die {110}-Flächen sind entweder ganz verschwunden oder sind als schmale Streifen vorhanden. Später nimmt die Ausdehnung von {111} auf Kosten von {100} zu. In diesem Stadium kommt es vor, dass an den Ecken und Kanten das Silber in Flocken abgeschieden wird, und diese flockige Abscheidung breitet sich auch über die Flächen aus.



Fig. 17.

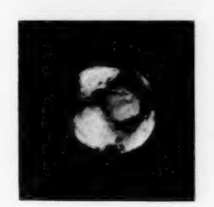


Fig. 18. Lsg.: 0·2 norm. $AgCl$ + 14 norm. $H_3N$; $I = 3{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$; 1·5 $W$. In der Mitte {100}, an den Ecken {111}, dazwischen kleine {110} (dunkel).

Enthält die Lösung weniger $H_3N$ (6 norm.), so werden die Flächen glatter,

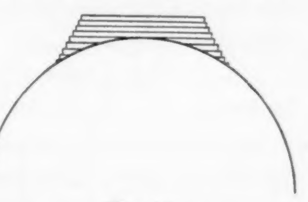


Fig. 19.

teilweise von tadelloser Beschaffenheit. Die Kanten werden besser, wenn auch nicht ganz tadellos (Fig. 21, 23). Die verschiedene Entwicklungsart der {111}- und der {100}-Flächen wird noch deutlicher als in den konzentrierteren ammoniakalischen Lösungen. {111} ist nach 6 bis 8 Wochen Versuchsdauer etwa viermal so gross als {100}, {110} erscheint nur als schmaler Streifen. Je grösser bereits die Flächen sind, um so glatter sind sie auch, und um so weniger zeigen sie die Spuren des schichtweisen Wachstums.

Ist die Konzentration des $AgCl$ bei ungeändertem Ammoniakgehalt kleiner (0·007 norm. + 14·5 norm. $H_3N$), so erfolgt die Entwicklung ähnlich wie in den konzentrierteren Lösungen, nur ist der

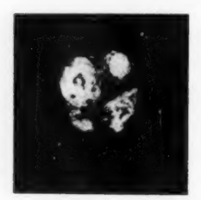


Fig. 20. Lsg.: 0·007 norm. $AgCl$ + 14 norm. $H_3N$; $I = 5 \cdot 10^{-5}$; 1 $W$. In der Mitte {110} (schwarz), links oben und rechts unten {111}, rechts oben {100}.



Fig. 21. Lsg.: 0·2 norm. $AgCl$ + 7 norm. $H_3N$; $I = 3{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$; 3 $W$. In der Mitte {100}, an den Seiten {110} (schwarz), an den Ecken {111}.



Fig. 22. Lsg.: 12 norm. $H_3N$ gesättigt mit $AgCl$; $I = 3{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$; 6 $W$. In der Mitte und links {110} (schwarz), rechts und links {111} (△-förmig), oben und unten {100}.

Unterschied in der Entwicklungsart von {111} und {100} kleiner und die Neigung zur flockigen Ausscheidung grösser.

Es wurden Versuche auch in Lösungen, die mit $AgCl$ gesättigt waren, ausgeführt. Bei den Lösungen in 12 norm. $H_3N$ ist kein wesentlicher Unterschied gegenüber den 0·2 norm. Lösungen zu bemerken (Fig. 22). Die aus 2·9 bzw. aus 0·6 norm. Lösungen gewachsenen Kristalle zeigen insofern eine Abweichung von den übrigen, als die Wachstumsschichten dicker und die Flächen infolgedessen weniger einheitlich sind.

Auch die Änderung der Stromdichte verursacht nur eine Veränderung der Beschaffenheit der Flächen ohne das Auftreten von neuen Flächen. Bei kleinerer Stromdichte ($0{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ A/cm²) werden die Flächen der Kristalle weniger glatt und der Unterschied in der Entwicklungsart von {111} und {100} ist grösser als bei $4 \cdot 10^{-5}$ A/cm².

Dieser Unterschied ist besonders bei lange gewachsenen Kristallen merklich (Fig. 24). Bei grösseren Stromdichten werden die Wachstumsschichten viel dicker, wodurch die Flächen zerklüftet erscheinen. Während in der 0·2 norm. $AgCl$-Lösung in 14·5 norm. $H_3N$ die Abscheidung schon bei einer Stromdichte von $88 \cdot 10^{-5}$ A/cm² in Flocken erfolgt und nur unter den Flocken glatte Kristallflächen zu beobachten sind, erfolgt die Entwicklung in 14·5 norm. $H_3N$-Lösung, die mit $AgCl$ gesättigt ist, noch bei $300 \cdot 10^{-5}$ A/cm² regelmässig, wenn auch die Flächen meistens dicke Wachstumsschichten zeigen.

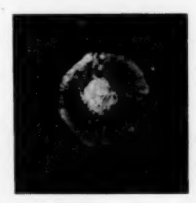


Fig. 23. Lsg.: 0·2 norm. $AgCl$ + 6 norm. $H_3N$; $I = 5 \cdot 10^{-5}$; 6 $W$. In der Mitte {100}; {111}, {110} (schwarze Streifen).



Fig. 24. Lsg.: 0·2 norm. $AgCl$ + 6 norm. $H_3N$; $I = 0{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$; 8 $W$. Oben und unten {100}, an dessen Seiten {111}.

**5·6 norm. $H_4NCl$-Lösung, gesättigt mit $AgCl$.** In dieser Lösung tritt {111} und {510} auf. Beide sind wellig und von ziemlich schlechter Beschaffenheit. Die {510}-Flächen zeigen dreieckförmige Wachstumsschichten. Die übrigen Teile der Oberfläche sind uneben und zerklüftet. Bei Erhöhung der Stromdichte auf $26 \cdot 10^{-5}$ A/cm² erfolgt die Abscheidung in kleinen prismatischen Dendriten.

**In 6·3 norm. $MgCl_2$-Lösung, die mit $AgCl$ gesättigt ist,** erfolgt die Abscheidung schon bei einer Stromdichte von $4 \cdot 10^{-5}$ A/cm² in schwertförmigen Dendriten. Ausserdem entwickelt sich aber auch der Einkristall einigermassen regelmässig weiter. Es treten kleine runde und glatte {111}-Flächen sowie {310}- und {211}-Flächen auf. Ausserdem sind auch kleine {100}-Flächen vorhanden, die viereckige Wachstumsschichten zeigen. Bei einer Stromdichte von $1 \cdot 10^{-5}$ A/cm² treten keine Dendriten auf, und die Flächen sind etwas glatter.

**In ammoniakalischen $Ag_2O$-Lösungen** entwickeln sich die Kristalle in eigentümlicher Weise. Bei den Versuchen in einer 0·2 norm. Lösung von $Ag_2O$ in 14·5 norm. $H_3N$ ist am Anfang des Wachstums die

ganze Kugeloberfläche glänzend aber von unveränderter Gestalt, nur an den Oktaederpolen ist sie stark abgeflacht. Es erscheinen also {111}-Flächen, die stark gewölbt sind. Bald (in 2 Wochen) erscheinen an diesen Stellen die Flächen eines sehr flachen Ikositetraeders, die zwar glänzend aber dermassen uneben bzw. gewölbt sind, dass sie im Goniometer nicht ausgemessen werden können. Später (6 Wochen) nehmen die Kristalle eine eigenartige Tracht auf (Fig. 25 und 26): ziemlich grosse {111}-Flächen, die glänzend aber sehr uneben sind (vielleicht bestehen sie aus Ikositetraederflächen). In der Mitte der Flächen ist noch die Kugeloberfläche zu sehen. Meistens zeigen diese Flächen am Rande feinkörnige matte Abscheidung. {100} erscheint in Form von sehr unebenen viereckigen

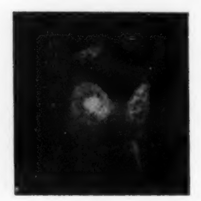


Fig. 25. Lsg.: 0·2 norm. $Ag_2O$ + 14 norm. $H_3N$; $I = 5 \cdot 10^{-5}$; 6 $W$. In der Mitte, oben und rechts unten {111}, rechts oben {100}.

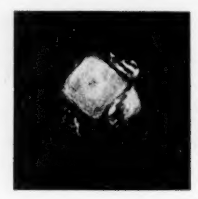


Fig. 26. Derselbe Kristall wie in Fig. 25. In der Mitte {100}, an den Ecken {111}.



Fig. 27. Lsg.: 0·5 norm. $AgNO_3$ + 2·9 norm. $H_3N$; $I = 5 \cdot 10^{-5}$; 3 $W$. Grosser Ring {111}, darunter {100}.

Flächen mit feinkörniger matter Oberfläche. Die Kanten sind stark abgerundet und matt. Enthält die Lösung weniger $H_3N$ (3 bis 6 norm.), so beginnt die Entwicklung von {111} ringartig (Fig. 27). Eine Verkleinerung der Silberkonzentration (0·007 norm. $Ag_2O$ + 14·5 norm. $H_3N$) verursacht keine wesentliche Änderung gegenüber den 0·2 norm. Lösungen. Bei Erhöhung der Stromdichte auf $42 \cdot 10^{-5}$ A/cm² erfolgt überall eine grobkörnige Abscheidung, die aber in den Richtungen der Flächennormalen von {100} und {111} einheitlich reflektiert, ein Zeichen dafür, dass die Kristallite gleich der Einkristallunterlage orientiert sind.

***AgCN* in *KCN*-Lösungen.** Die aus diesen Lösungen gewachsenen Kristalle sind durch das Auftreten von {110}, {*hk*0}, {111} und {100} gekennzeichnet.

Am Anfang der Entwicklung (2. Woche) treten kleine spiegelglatte, scharf begrenzte {100}-Flächen und weniger gut entwickelte, etwas wellige {110}-Flächen auf (Fig. 28). Letztere sind parallel der {100}-Kante fein gestreift. Gleichzeitig zeigen sich schon Spuren von anderen Flächen der {110}-Zone (besonders von {730}). Es erscheinen auch nicht ganz glatte {111}-Flächen, die von der Mitte ausgehende Wachstumsschichten zeigen und ohne scharfe Grenze in die Umgebung übergehen.

Während der weiteren Entwicklung werden die {100}-Flächen, die immer nur kleine Ausdehnung haben, mehr oder weniger löcherig. Die einzelnen Würfelflächen sind durch die 110-Zone miteinander verbunden (Fig. 29), in der eine grosse Anzahl von Flächen erscheinen.



Fig. 28.



Fig. 29.

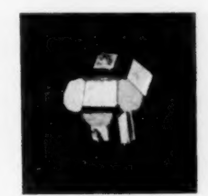


Fig. 30.

Fig. 28. Lsg.: 0·2 norm. $AgCN$ + 3 norm. $KCN$; $I = 5 \cdot 10^{-5}$; 2 $W$. In der Mitte {100}, oben rechts und links {110}.

Fig. 29. Lsg.: 0·5 norm. $AgNO_3$ + 2 norm. $KCN$; $I = 4 \cdot 10^{-5}$; 3 $W$. 110-Zonen.

Fig. 30. Lsg.: 0·5 norm. $AgCN$ + 3 norm. $KCN$; $I = 4 \cdot 10^{-5}$; 8 $W$. In der Mitte {110}, rechts und links {111}, oben und unten {100}, zwischen {110} und {100} andere Flächen der 110-Zone.

Alle diese sind parallel der Würfelkante gestreift. {110} tritt immer auf, ist oft gross und von ausgezeichneter Beschaffenheit, nur ganz fein gestreift (Fig. 30). Ausserdem sind manchmal auch die Flächen {730}, {540}, {310}, {210}, {430} in grösserer Ausdehnung vorhanden. An den einzelnen Kristallen treten verschiedene von diesen Flächen in grösserer Ausdehnung auf. Bei oberflächlicher Betrachtung erscheint es meistens, als ob die zwei Würfelflächen durch ein glänzendes gestreiftes Band miteinander verbunden wären (Fig. 29). Die erste Fläche neben der Würfelfläche ist meistens {310}. Diese Zone gibt im Goniometer einen beinahe ganz zusammenhängenden verwaschenen Reflexstreifen, aus dem sich nur einzelne Reflexe der besser entwickelten Flächen hervorheben. Nur stellenweise findet

man in dieser Zone reflexfreie Stellen. Die {111}-Flächen sind manchmal spiegelglatt, manchmal aber stark löcherig oder zerklüftet.

Es ist im allgemeinen ziemlich schwer, aus den Cyanidlösungen gut entwickelte Kristalle zu erhalten. Oft kommt es vor, dass sich der Kristall oder ein Teil desselben nicht regelmässig entwickelt, sondern eine körnige Abscheidung zustande kommt, oder an einzelnen Stellen überhaupt kein Silber abgeschieden wird. Langdauernde Versuche (6 bis 12 Wochen) geben meistens schlecht entwickelte Kristalle, was wohl mit der allmählichen Zersetzung des gelösten $KCN$ im Zusammenhang steht. Änderung der Konzentration ist nur auf die Beschaffenheit der Flächen von Einfluss. Am besten geeignet sind die Lösungen, die $AgCN$ in 0·5 bis 1 norm. und $KCN$ in wenigstens doppelter Konzentration enthalten. In verdünnteren Lösungen gelingt es seltener, gut entwickelte Kristalle zu erhalten. Gelingt es aber, so zeigen sie im wesentlichen dieselbe Tracht. Es ist wichtig, dass das $KCN$ in genügendem Überschuss vorhanden sei, sonst erfolgt die Abscheidung feinkörnig.



Fig. 31. Lsg.: 0·2 norm. $AgCN$ + 3 norm. $KCN$; $I = 88 \cdot 10^{-5}$; 1 $W$. Gewöhnliche Versilberung.

Erhöht man die Stromdichte, so hört schon bei 60 bis $80 \cdot 10^{-5}$ A/cm² die regelmässige Weiterentwicklung des Einkristalls auf, und das Silber wird in der aus der Versilberungstechnik bekannten Form abgeschieden (Fig. 31).

**In Lösungen von 0·5 norm. $AgSCN$ in 4 norm. $KSCN$** führt die Elektrolyse zu keinen gut entwickelten Flächen. Infolge der sehr feinkörnigen Abscheidung erscheint der ganze Kristall matt. In den Richtungen der Flächennormalen der {100}-, {111}- und der Flächen der 110-Zone zeigt der Kristall sehr scharf die charakteristischen Einkristallreflexe. Nur {100} erscheint oft als kleine ebene Fläche, die manchmal glänzend, meistens aber matt ist. Manchmal treten auch die Flächen der {110}-Zone als enge matte Streifen auf.

Es wurden auch Versuche in Lösungen von $AgNO_2 + KNO_2$ und in den neuerdings von Gockel[1]) zur galvanischen Versilberung empfohlenen sulfoharnstoffhaltigen Lösungen ausgeführt. Diese blieben aber vollkommen erfolglos, indem die Silberabscheidung immer den-

[1]) Gockel, Z. Elektrochem. **40** (1934) 302.

dritisch oder schwammig ausgefallen ist. In den Nitritlösungen steht dieses Ergebnis wohl mit der schwachen Adsorbierbarkeit des Nitritions an Silber im Zusammenhange, wie dies aus der grossen Dissoziationskonstante des $Ag(NO_2)_2^-$-Ions ($K \simeq 10^{-2}$) folgt.

Es wurden auch Versuche angestellt, bei denen der Einkristall als Anode geschaltet war. Diese Versuche blieben erfolglos, indem das Auftreten von Flächen in keinem Falle zu beobachten war. Dies war aber auch zu erwarten, denn das Wachstum der Silberkristalle aus den Komplexsalzlösungen erfolgt im grossen und ganzen nach der Art des homöopolaren Kristalls (siehe weiter unten), und beim homöopolaren Kristall ist die normale Lösungsgeschwindigkeit nicht viel kleiner als die tangentiale[1]). Infolgedessen sind die Vorbedingungen für das Auftreten von ebenen Flächen nicht gegeben.

## Die Stromspannungskurven.

Um den geschwindigkeitsbestimmenden Teilvorgang bei der Silberabscheidung kennenzulernen, und um die Potentialdifferenz zwischen dem wachsenden Kristall und der Lösung festzustellen, wurden die Stromspannungskurven in den Versuchslösungen aufgenommen. Die Elektrolyse wurde zu diesem Zweck in einem Glasgefäss ausgeführt, das mit einem paraffiniertem Korkstopfen verschlossen war. Als Kathode diente ein kugelförmiger Silbereinkristall, als Anode eine der weiter oben beschriebenen silbernen Kugelschalen. Das Potential der Kathode während der Elektrolyse wurde gegen eine ruhende Silberelektrode, die aus $Ag_2O$ nach der Vorschrift von Lewis[2]) hergestellt war, bestimmt. Diese Vergleichselektrode befand sich in einer Lugginschen Kapillare, deren Spitze an die untersuchte Elektrode gedrückt wurde. Als Nullinstrument in der Poggendorffschen Kompensationsschaltung wurde ein Wulffsches Einfadenelektrometer benutzt. Bei genügendem Temperaturschutz des letzteren, der durch entsprechenden Einbau in einen mit Watte gefüllten Kasten erreicht wurde, konnte die Potentialmessung mit einer Genauigkeit von 0·1 bis 0·2 mV ausgeführt werden. Zu jedem Versuch wurden neue Einkristalle genommen, die im elektrischen Ofen geglüht und nachher über Nacht in der betreffenden Lösung mit $3 \cdot 10^{-5}$ A/cm$^2$ kathodisch elektrolysiert wurden.

---

[1]) Stranski, I. N., Z. Kristallogr. 78 (1931) 376. [2]) Lewis, G. N., Z. physik. Chem. 55 (1906) 470.

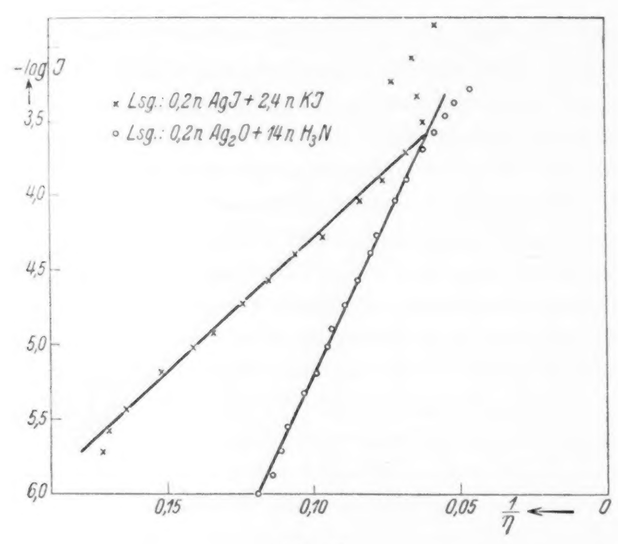



Fig. 32.

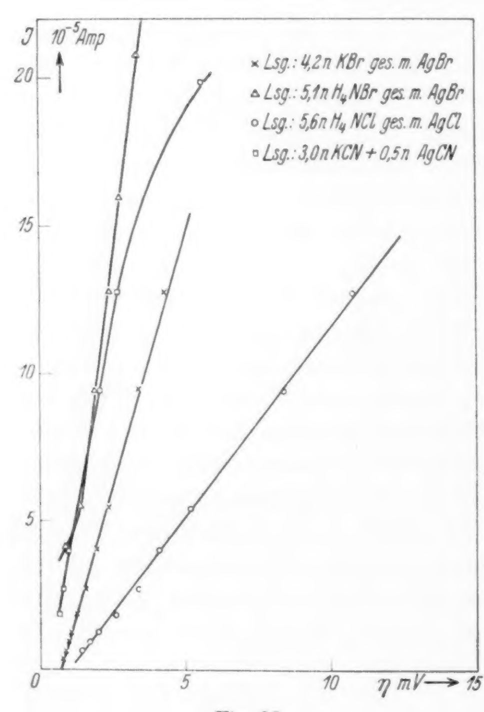



Fig. 33.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in den Fig. 32 bis 34 wiedergegeben, in denen je eine Stromspannungskurve in den einzelnen Lösungen dargestellt ist. Wie aus den Figuren ersichtlich, ergeben die Versuche drei Typen von Stromspannungskurven:

1. Der reziproke Wert der Überspannung ($\eta$) ändert sich linear mit dem Logarithmus der Stromdichte ($I$): $\log I \sim 1/\eta$ (Fig. 32). Diese Form finden wir in der Jodidlösung und in der ammoniakalischen $Ag_2O$-Lösung. Erstere Lösung zeigt die Eigentümlichkeit, dass die Stromspannungskurve bei etwa $10^{-3.5}$ bis $10^{-4}$ A/cm$^2$

sich zurückbiegt, indem bei Vergrösserung der Stromdichte die Überspannung etwas abnimmt. Bei weiterer Vergrösserung der Stromdichte nimmt die Überspannung wieder zu. Dieses Umbiegen erfolgt ungefähr bei den Stromdichten, bei welchen die {211}-Flächen stark auf Kosten von der {100}-Flächen sich auszudehnen beginnen.

2. In den Lösungen $AgBr + KBr$, $AgCl + H_4NCl$ und $AgCN + KCN$ ist $I \sim \eta$ (Fig. 33). In der letzten Lösung biegt die Kurve schon bei 15 bis $20 \cdot 10^{-5}$ A/cm² im Sinne der Konzentrationspolari-

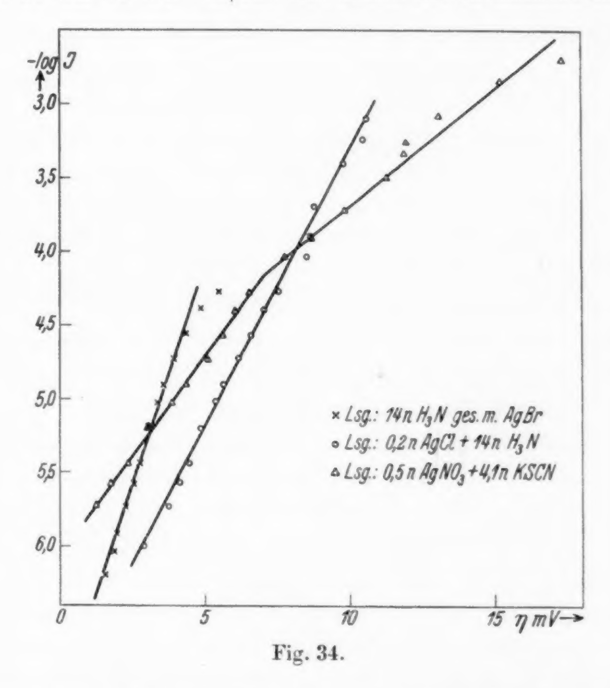



Fig. 34.

sation um. Im Falle der mit $AgBr$ gesättigten $H_4NBr$-Lösung ist eine eindeutige Entscheidung über die Form der Stromspannungskurve nicht möglich. Die Geradlinigkeit wird am besten angenähert, wenn man $I$ gegen $\eta$ aufträgt.

3. Die von der Wasserstoffüberspannung her bekannte Form $\log I \sim \eta$ (Fig. 34) zeigen die Stromspannungskurven in den Lösungen $AgBr + H_3N$, $AgCl + H_3N$, $AgSCN + KSCN$.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die in der Lösung enthaltenen Substanzen, die zweite bis siebente Spalte die am Einkristall auf-

tretenden Flächen. Die Reihenfolge der Ausdehnung der Flächen (das ist die umgekehrte Reihenfolge der Wachstumsgeschwindigkeiten der betreffenden Flächen) ist mit römischen Ziffern angedeutet (I = ist die grösste Fläche). Die achte Spalte enthält die Überspannung bei einer Stromdichte von $4 \cdot 10^{-5}$ A/cm², gemessen gegen eine ruhende Silberelektrode in derselben Lösung. Die neunte Spalte deutet die Form der Stromspannungskurve an.

Tabelle 1.

| Lösung | {100} | {111} | {110} | {*hk*0} | {*hll*} | {*hkl*} | Überspannung bei $4 \cdot 10^{-5}$ A/cm² | Form der Stromspannungskurve |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $AgJ + KJ$ . . . . . | +<br>I | — | — | — | 211<br>II | 521<br>III | 3·8 mV | $\log I \sim 1/\eta$ |
| $AgBr + KBr$ . . . | — | +<br>I | — | 720<br>II | 211<br>III | — | 2·3 „ | $I \sim \eta$ |
| $AgBr + H_3N$ . . . | — | +<br>I | +<br>III | 720<br>II | — | — | 3·9 „ | $\log I \sim \eta$ |
| $AgBr + H_4NBr$ . . | — | +<br>I | | 310<br>II | — | — | 1·0 „ | $I \sim \eta$ (?) |
| $AgCl + H_3N$ . . . | +<br>II | +<br>I | +<br>III | — | — | — | 6·4 „ | $\log I \sim \eta$ |
| $AgCl + H_4NCl$ . . | — | +<br>I | — | 510<br>II | — | — | 4·2 „ | $I \sim \eta$ |
| $AgCl + MgCl_2$ . . | + | + | | (310) | (211) | — | | |
| $Ag_2O + H_3N$ . . . | +<br>I | +<br>I | — | — | — | — | 11·9 „ | $\log I \sim 1/\eta$ |
| $AgCN + KCN$ . . | +<br>III | +<br>I | +<br>II | {730, 540<br>310, 210<br>430}<br>IV | — | — | 0·9 „ | $I \sim \eta$ |
| $AgSCN + KSCN$ | (+) | — | | (+) | — | — | | $\log I \sim \eta$ |

## Besprechung der Ergebnisse.

Silber kristallisiert im flächenzentrierten kubischen Gitter. Die Anlagerungsenergien ($\varphi$) über die Mitte[1]) einiger Flächen eines homöopolaren flächenzentrierten kubischen Kristalls sind nach STRANSKI[2]) in der Tabelle 2 zusammengestellt.

[1]) Das Wachstum der Flächen eines homöopolaren Kristalls erfolgt durch Schichten, die von der Mitte der Flächen ausgehen. [2]) STRANSKI, I. N. und KAISCHEW, Z. Kristallogr. **78** (1931) 382.

Tabelle 2.

| Fläche | {111} | | | {100} | | | {110} | | | {311} | | | {210} | | | {531} | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varphi$ | 3 | 3 | 9 | 4 | 1 | 2 | 5 | 2 | 10 | 5 | 3 | 10 | 6 | 2 | 10 | 6 | 3 | 9 |

Die eigentlichen Anlagerungsenergien sind hier in der Kossel-schen Schreibweise durch die Anzahl der drei nächsten Nachbararten (in der Entfernung von $r$, $r\sqrt{2}$, $r\sqrt{3}$) ersetzt. Da nach der Kossel-Stranskischen Auffassung die normale Wachstumsgeschwindigkeit einer Fläche des homöopolaren Kristalls um so grösser ist, je grösser die Anlagerungsenergie der über die Flächenmitte sich anlagernden Atome ist, so sollte beim Silber, falls es nach den Regeln des homöopolaren Kristalls wächst, die Oktaederfläche die kleinste Wachstumsgeschwindigkeit haben. Die Reihenfolge der Wachstumsgeschwindigkeiten ($v$) der übrigen Flächen sollte $v_{100} < v_{110} < v_{311} < v_{210} < v_{531}$ sein. Die stabile Endform eines frei und langsam gewachsenen Silberkristalls ist also ein Oktaeder, dessen Ecken bzw. Kanten durch die Flächen {100}, {110}, {311}, {210} und {531} abgestumpft sind. Berücksichtigt man nur zwei Nachbararten, so müssen nur die Flächen {111}, {100} und {110} an der Gleichgewichtsform auftreten.

Überblickt man die Tabelle 1, so sieht man, dass die an den in verschiedenen Lösungen gewachsenen Silberkristallen überhaupt auftretenden Flächen ungefähr dieselben sind, die die Stranskische Theorie fordert, es sind nur die Flächen {311}, {210} und {531} durch {211}, {310} (bzw. die sehr nahe liegende {720}) und {521} ersetzt. Daraus kann man zunächst die Folgerung ziehen, dass das elektrolytische Wachstum von Silberkristallen in Komplexsalzlösungen im grossen und ganzen nach den Regeln des homöopolaren Kristallwachstums vor sich geht. Es kommt allerdings in keinem Falle vor, dass alle genannten Flächen an ein und demselben Kristall erscheinen.

Am nächsten zu dem rein homöopolaren Wachstum scheinen die Verhältnisse in den ammoniakalischen $AgCl$-Lösungen zu liegen. An den aus diesen Lösungen gewachsenen Kristallen erscheinen nur die Flächen {111}, {100} und {110}, deren Ausdehnung in dieser Reihenfolge abnimmt (siehe Fig. 21). Dies steht in vollständiger Übereinstimmung mit den Folgerungen der Stranskischen Theorie bei Berücksichtigung von nur zwei Nachbararten. Die Wirkung des Ammoniaks besteht hiernach darin, dass es die aktiven Stellen des Kristalls (siehe S. 171), die in den einfachen Silbersalzlösungen zur

Dendritenbildung usw. Veranlassung geben, durch Adsorption blockiert, d. h. die Anlagerungsenergien an diesen Stellen, sowie an den Ecken und Kanten des wachsenden Kristalls, trotz der grossen Ladungsdichte, dermassen erniedrigt, dass die Anlagerungsenergien über die Flächenmitten grösser werden als an den genannten Stellen. Dieser Umstand geht übrigens unmittelbar aus der Beobachtung hervor, denn die sichtbaren Wachstumsschichten gehen sowohl bei {111} als auch bei {100} (wenn auch in verschiedener Weise) von den Flächenmitten aus. Die Adsorption der Ammoniakmoleküle an den verschiedenen Kristallflächen scheint annäherungsweise gleichstark zu sein, so dass die Reihenfolge der Anlagerungsenergien an den verschiedenen Flächen durch die Adsorption nicht geändert wird. Vielleicht ist es auf die deformierende Wirkung der adsorbierten Ammoniakmoleküle, die sie auf die Silberatome der obersten Netzebene ausüben, zurückzuführen, dass die Kräfte zwischen den drittentfernteren Nachbarn keine Rolle mehr spielen. Es ist aber auch möglich, dass die übrigen, von der STRANSKIschen Theorie geforderten Flächen in so kleiner Ausdehnung auftreten, dass sie sich der Beobachtung entziehen.

In den übrigen Lösungen liegen die Verhältnisse nicht so einfach. Es treten nämlich nicht alle von der KOSSEL-STRANSKIschen Theorie geforderte Flächen an ein und demselben Kristall auf, sondern nur einige von diesen, und es erscheinen andere von der Theorie nicht geforderte Flächen. Welche Flächen an einem Kristall auftreten, hängt ausschliesslich von der Art der in der Lösung enthaltenen Ionen bzw. Moleküle ab und ist sowohl von der Konzentration als auch von der Stromdichte (solange letztere nicht allzugross ist) unabhängig. Man bemerkt vor allen Dingen, dass Tetrakishexaeder ({720}, {310}, {510}) nur an denjenigen Kristallen auftritt, an denen kein {100} zu beobachten ist. Die Tetrakishexaederflächen treten also nicht, wie es die STRANSKIsche Theorie fordert, in kleiner Dimension als abstumpfende Flächen auf, sondern erscheinen in etwa der gleichen Ausdehnung wie {111}, haben also ungefähr dieselbe Wachstumsgeschwindigkeit. In der Jodidlösung ist dagegen {111} durch das Ikositetraeder {211} ersetzt.

Die Wachstumsverhältnisse in den Cyanidlösungen liegen wieder etwas näher den von der STRANSKIschen Theorie geforderten, indem hier die Flächen {100}, {111}, {110} auftreten, ausserdem erscheinen aber hier noch verschiedene Flächen der Zone 110.

Die Erscheinung, dass an den elektrolytisch gewachsenen Kristallen einige der theoretisch vorausgesagten Flächen fehlen, dagegen andere von der einfachen Theorie nicht geforderte Flächen erscheinen, und die auftretenden Flächen in den verschiedenen Lösungen verschieden sind, ist zweifellos durch die Adsorption der im Überschuss vorhandenen komplexbildenden Moleküle bzw. Ionen verursacht. An dem ursprünglichen Kugelkristall treten alle möglichen Flächen in mikroskopischer oder submikroskopischer Dimension auf. Beim ungestörten Wachstum entwickeln sich diejenigen Flächen, an denen die Anlagerungsenergien die kleinsten sind[1]). Werden nun an den Flächen fremde Ionen adsorbiert, so müssen diese vor der Metallabscheidung entfernt werden, wozu die Adsorptionsenergie, wenigstens als Aktivierungsenergie im reaktionskinetischen Sinne, aufzuwenden ist. (Falls die desorbierten Ionen nach erfolgter Metallabscheidung wieder adsorbiert werden können, so wird die aufgewendete Adsorptionsenergie wiedergewonnen, so dass sie nur die Rolle einer Aktivierungsenergie spielt.) Die Adsorptionsenergie, d. h. die Festigkeit der Adsorption an den verschiedenen Flächen ein und desselben Kristalls, hängt unter gegebenen Bedingungen in erster Reihe von der Besetzungsdichte der äussersten Netzebene ab, aber auch der Abstand der darunterliegenden Netzebenen und die Anordnung der Atome in derselben ist von Einfluss.

Infolge der Adsorption wird die effektive Anlagerungsenergie bzw. die Aktivierungsenergie der Anlagerung (= Anlagerungsenergie an der freien Oberfläche — Adsorptionsenergie, die zur Entfernung des adsorbierten Ions aufzuwenden ist) an den verschiedenen Flächen einen verschieden grossen Bruchteil der Anlagerungsenergie an der freien Oberfläche ausmachen. Wird die relative effektive Anlagerungsenergie einer Fläche besonders klein, so werden sich an dieser überhaupt keine neuen Netzebenen bilden, an der Stelle der betreffenden Fläche bildet sich durch das Wachsen der umliegenden Flächen eine kraterartige Vertiefung aus, wie das an den in Jodidlösungen gewachsenen Kristallen an der Stelle von {111} gelegentlich zu beobachten ist. Im Laufe der weiteren Entwicklung können die Vertiefungen aufgefüllt werden und die umliegenden Flächen sich schneiden. Erfolgt die Veränderung der relativen effektiven Anlagerungs-

[1]) Bei den Flächen mit grosser Anlagerungsenergie über die Flächenmitte ist die tangentiale Wachstumsgeschwindigkeit nicht mehr genügend gross gegenüber der normalen, um die Entwicklung von ebenen Flächen zu gewährleisten.

energie in dem Sinne, dass dieselbe auf einer Fläche besonders gross wird[1]), so erscheint diese nicht als ebene Fläche, sondern die Kugeloberfläche entwickelt sich an dieser Stelle unverändert, d. h. gewölbt, weiter (z. B. {100} in den Bromidlösungen). In makroskopischer Ausdehnung werden diejenigen Flächen am Kristall erscheinen, an denen die effektive Anlagerungsenergie genügend klein ist.

Es entsteht natürlich die Frage, an welchen Flächen die relative effektive Anlagerungsenergie die für das Erscheinen der Fläche günstige Grösse haben wird. Diese Grösse hängt, wie gesagt, einerseits von der Anlagerungsenergie an der freien Oberfläche, andererseits von der Adsorptionsenergie ab. Die Änderung ersterer in Abhängigkeit von den Flächenindices ist übersehbar (im grossen und ganzen nimmt sie, eventuell oszillierend, mit zunehmenden Indices zu); die Änderung der Adsorptionsenergie ist aber, infolge der Mitwirkung sterischer Einflüsse, nicht zu übersehen, besonders nicht in einem so komplizierten Adsorptionssystem, wie es die Komplexsalzlösungen darstellen, in denen verschiedene Moleküle und Ionen vorhanden sind. Das Auftreten von gut definierten Flächen mit höheren Indices (z. B. {720}) zeigt, dass die effektive Anlagerungsenergie an der betreffenden Fläche ein ausgeprägtes Minimum hat. Das vorliegende Versuchsmaterial reicht noch nicht aus, um allgemeine Gesichtspunkte darüber aufzustellen, bei welchen Flächen dieses Minimum der effektiven Anlagerungsenergie auftreten wird.

Man könnte auch daran denken, dass die Grösse der während des Wachstums an der Kathode herrschenden Übersättigung von Einfluss auf die Art der auftretenden Flächen ist. Dies scheint aber nicht der Fall zu sein, da zwischen der Grösse der Überspannung an der Kathode während der Elektrolyse (Tabelle 1, achte Spalte), die als Mass dieser Übersättigung gelten darf, und der Art und Beschaffenheit der auftretenden Flächen kein einfacher Zusammenhang zu ersehen ist.

Die Versuchsergebnisse können auch von einem anderen Gesichtspunkt aus betrachtet werden. Die Versuchslösungen enthalten das Silber in komplexer Form, und zwar teils im Anion, teils im Kation. Es entsteht nun die Frage, ob dieser Umstand von Einfluss auf die Erscheinungen des elektrolytischen Kristallwachstums ist.

---

[1]) D. h. die Anlagerungsenergie wird auf den übrigen Flächen viel mehr erniedrigt als an diesen.

Dies scheint nicht der Fall zu sein, denn die ammoniakalischen Lösungen, die das Silber im komplexen Kation enthalten, zeigen keinen wesentlichen Unterschied, was die Anzahl und Art der auftretenden Flächen betrifft, gegenüber den übrigen Lösungen, in denen das Silber im komplexen Anion ist. Dieser Umstand braucht aber nicht so erklärt zu werden, dass der Mechanismus der Metallabscheidung derselbe ist, sondern kann als ein Zeichen dafür betrachtet werden, dass tatsächlich die Adsorption der Moleküle bzw. Ionen der Lösung in der oben angedeuteten Weise ausschlaggebend für den Habitus der Kristalle ist. Die Form der Stromspannungskurven zeigt, dass der Abscheidungsvorgang in den verschiedenen Lösungen ein verschiedener ist.

In den ammoniakalischen $AgBr$- und $AgCl$-Lösungen, sowie in den Rhodanidlösungen ist $\log I \sim \eta$. Diese Form der Stromspannungskurve bedeutet[1], dass die Neutralisation der Ionen der langsamste, also geschwindigkeitsbestimmende Teilvorgang der Metallabscheidung ist, und die Hemmungen bei der Einreihung des Silbers in das Kristallgitter kleiner sind. Ob nun der Vorgang $Ag(NH_3)_2^+ + \ominus \rightarrow Ag(NH_3)_2$ der langsame ist, und das neutrale Molekül nachher schnell in $Ag + 2\,NH_3$ dissoziiert, oder zuerst eine Dissoziation in $Ag^+ + 2\,NH_3$ erfolgt, und die Neutralisation des Silberions langsam erfolgt, lässt sich nicht entscheiden.

Während die Verhältnisse bei den ammoniakalischen Silberhalogenidlösungen ziemlich klar liegen, sind sie bei den übrigen Lösungen viel verwickelter. Es ist zur Zeit überhaupt keine zufriedenstellende Vorstellung darüber zu bilden, wie die Metallabscheidung aus Lösungen, die das Metall im Anion enthalten, zustande kommt. Die alte Hittorfsche Auffassung, nach der zuerst das Alkaliion ausgeschieden wird, und das so entstandene Alkaliatom dann sekundär das Silber aus dem Komplexion freimacht, ist, wie darauf auch Glasstone[2]) hingewiesen hat, wegen der niedrigen Abscheidungsspannung des Silbers aus den Komplexsalzlösungen (z. B. aus 2 norm. $KCN$-Lösung etwa $-0{\cdot}4$ Volt gegen die Wasserstoffelektrode, während das Normalpotential des $K$ $-2{\cdot}9$ Volt ist) äusserst unwahrscheinlich. Auch die Ansicht, dass die durch Dissoziation der Komplexionen entstandenen freien Silberionen die Metallabscheidung

[1]) Erdey-Grúz, T. und Volmer, M., Z. physik. Chem. (A) **157** (1931) 166.
[2]) Glasstone, S., J. chem. Soc. London **1929**, 699.

besorgen, ist, wie bereits Haber[1]) gezeigt hat, unhaltbar. Zur Erklärung der Silberabscheidung aus den Cyanidlösungen hat Glasstone[2]) neuerdings das Vorhandensein von komplexen Kationen ($Ag_2CN^+$) angenommen, die das zur Abscheidung nötige Silber zur Kathode transportieren sollen. Wenn auch Hellwig[3]) die Existenz von $Ag_2J^+$-Ionen in Lösungen von $AgJ$ in konzentriertem $AgNO_3$ durch Überführungsversuche bewiesen hat, und die Existenz von $Ag_2CN^+$-Ionen in konzentriertem $AgNO_3$ wahrscheinlich gemacht hat, so erscheint es doch sehr unwahrscheinlich, dass diese komplexen Kationen auch in Lösungen, die das komplexbildende Anion in etwa 10fachem Überschuss gegenüber den Silberionen enthalten, in merklicher Menge sich bilden und die Stromleitung an der Kathode besorgen können.

Die in den Lösungen mit komplexem Anion an Einkristallen aufgenommenen Stromspannungskurven bringen auch keine Lösung dieses Problems. Die Stromspannungskurven haben in den untersuchten Jodid-, Bromid-, Cyanid- und Thiocyanatlösungen verschiedene Form, so dass keine gemeinschaftlichen Züge in diesen Lösungen festzustellen sind. In den Jodidlösungen, und auch in den ammoniakalischen $Ag_2O$-Lösungen, die das Silber im Kation enthalten, ist $\log I \sim 1/\eta$, hier ist also, wenigstens am Anfang der Entwicklung, die zweidimensionale Keimbildung der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang[4]). Diese beiden Lösungen haben das gemeinsam, dass an den aus diesen gewachsenen Kristallen die Würfelfläche die kleinste Wachstumsgeschwindigkeit hat. Ob nun dieser Umstand die Form der Stromspannungskurve bedingt, lässt sich zunächst noch nicht entscheiden. Merkwürdig ist es allerdings, dass die Würfelflächen an diesen Kristallen nicht besonders glatt, an den aus $Ag_2O$-Lösungen gewachsenen sogar rauh sind, obwohl man doch erwarten würde, dass die Flächen, falls die zweidimensionale Keimbildungsgeschwindigkeit der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist, besonders glatt sind.

In den Lösungen von $AgBr + KBr$, $AgCl + H_4NCl$, $AgCN + KCN$, in welchen $I \sim \eta$ ist, ist das schichtweise Auswachsen der Oberflächenkeime bzw. der Materietransport zu den wachsenden Stellen geschwindigkeitsbestimmend[4]). Das frühe Umbiegen der Strom-

[1]) Haber, F., Z. Elektrochem. **10** (1904) 433. [2]) Glasstone, S., loc. cit. [3]) Hellwig, K., Z. anorg. allg. Chem. **25** (1900) 157. [4]) Erdey-Grúz, T. und Volmer, M., loc. cit.

spannungskurve im Sinne der Konzentrationspolarisation in den Cyanidlösungen ist merkwürdig, denn letztere waren ziemlich konzentriert (0·5 norm. *AgCN*). Dafür, dass die Nachlieferung von Silber aus den Silbercyanidionen ein langsamer Vorgang wäre, liegen nach den an polykristallinen Elektroden ausgeführten Untersuchungen von Le Blanc und Schick[1]) bzw. von Glasstone[2]) keine Anzeichen vor.

Das vorliegende Versuchsmaterial reicht noch nicht aus, um aus den an Einkristallen aufgenommenen Stromspannungskurven weitere Schlüsse von allgemeinerer Bedeutung ziehen zu können. Ausgedehnte weitere Untersuchungen über das elektrolytische Wachstum von anderen Metallkristallen, die bereits im Gange sind, werden vielleicht auch über diese Frage nähere Auskunft geben.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Institutsvorstande Herrn Prof. G. Buchböck für sein ständiges Interesse und Unterstützung der Arbeit auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. Herrn Prof. B. Mauritz bin ich für die Überlassung eines Reflexionsgoniometers zum Danke verpflichtet.

Die Untersuchung wurde von der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung und von der van 't Hoff-Stiftung der königl. holländischen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam in dankenswerter Weise materiell unterstützt.

[1]) Le Blanc, M. und Schick, K., Z. physik. Chem. **46** (1903) 213.

[2]) Glasstone, S., loc. cit.

Budapest, III. Chemisches Institut d. Kgl. Ung. Pázmány-Péter-Universität.

# Über die Verfärbung von Calciumsulfidphosphoren durch Licht.

Von

**S. Rothschild.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 1. 35.)

In den folgenden Untersuchungen werden die Bedingungen zur Darstellung von *CaS*-Phosphoren angegeben, die ohne vorherige Druckzerstörung lichtempfindlich sind. Es ergibt sich, dass beim Glühen von $Ca(OH)_2$ mit Natrium- oder Kaliumcarbonat bzw. -sulfat und einem Überschuss von Schwefel braunviolett verfärbte Produkte entstehen, deren Verfärbung durch Belichtung besonders bei Gegenwart von Wismut stärker wird. Werden der angegebenen Mischung noch Chloride oder Bromide zugesetzt und nach dem Glühen möglichst schnell abgekühlt, so erhält man fast weisse Produkte, die sich erst bei Belichtung verfärben, wobei durch Wismutzusatz die Lichtempfindlichkeit sehr erhöht wird. Die Lichtempfindlichkeit hängt jedoch nicht von der Phosphorescenzfähigkeit ab. Ausschlaggebend ist die durch den Glühprozess erfolgende Ausbildung von Zentren, wobei deren Aufspeicherungsmechanismus, nicht die Fähigkeit zur Lichtemission eine Rolle spielt.

Durch die von Lenard und Klatt[1]) sowie von Waentig[2]) ausgeführten Untersuchungen ist es bekannt, dass sich viele Phosphore am Lichte verfärben, wenn sie vorher starkem einseitigem Druck ausgesetzt waren. Das Auftreten einer solchen Verfärbung konnte sowohl an Erdalkali- wie an Zinksulfidphosphoren nachgewiesen werden. Eine hiervon verschiedene Veränderung durch Belichtung beobachtete Hausser[3]) an Zinksulfidphosphoren. Bei diesen kann Belichtung auch ohne vorherige Druckeinwirkung eine Veränderung erzeugen, und zwar tritt eine Schwärzung ein. Nach Lenard[4]) kommt eine derartige bleibende Veränderung infolge Belichtung ohne vorherige Druckzerstörung bei Phosphoren vom Typus der Erdalkalisulfidphosphore nur bei den Zinksulfidphosphoren vor. Lenard konnte z. B. bei einem *CaSBi*-Phosphor, der in einem Quarzrohr in nur 5 cm Abstand von einer sehr intensiven Quarzlampe 4 Stunden lang belichtet wurde, keinen Unterschied zwischen belichtetem und unbelichtetem Teile finden. Lenard[4]) bemerkt daher über das Verhalten von Erdalkalisulfidphosphoren in dieser Hinsicht folgendes: „Wäre

[1]) Lenard, P. und Klatt, V., Ann. Physik **12** (1903) 439. Lenard, P., Elster-Geitel-Festschrift (1915) 669. [2]) Waentig, P., Z. physik. Chem. **44** (1903) 499. [3]) Hausser, W., Diss., Heidelberg 1913. S. 9. [4]) Lenard, P., Ann. Physik **68** (1922) 563.

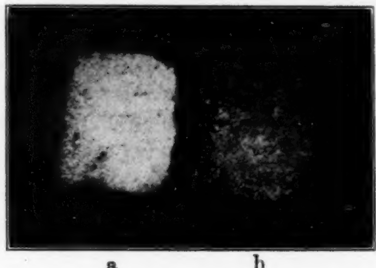
irgendeine dauernde Lichtwirkung vorhanden, so hätte sie bei den sehr zahlreichen veröffentlichten quantitativen Versuchen mit diesen Phosphoren von selbst sich zeigen müssen, auch wenn sie nicht besonders gesucht worden wäre.“

Entgegen diesen Angaben LENARDS fiel es mir jedoch wiederholt auf, dass unter gewissen im folgenden näher beschriebenen Bedingungen auch Erdalkalisulfidphosphore erhalten werden können, die ohne vorherige Druckzerstörung sich bei Belichtung stark verfärben. Eine daraufhin vorgenommene Durchsicht der Literatur ergab, dass MOURELO in einer Reihe bereits seit 1903 erschienener Arbeiten[1]) eine ohne vorherige Druckzerstörung eintretende Verfärbung durch Licht bei *CaSMn* und *SrSMn* sowie *CaSMnBi* und *SrSMnBi*-Phosphoren beobachtet hatte. Auch VANINO[2]) erwähnt 1906 die Beobachtung, dass Verfärbung von Erdalkalisulfidphosphoren ohne Druckeinwirkung auftreten kann. Zur Darstellung derartiger lichtempfindlicher Phosphore gibt MOURELO[3]) folgende Vorschrift: Zu 100 g $CaCO_3$, erhalten durch Fällung von $CaCl_2$ mit $Na_2CO_3$, werden 0·1 g $NaCl$ und 0·03 g $Na_2CO_3$ sowie 0·0001 g $Mn$ gegeben. Das Gemisch wird mit einem Überschuss von $S$ verrieben und in einem Porzellantiegel 4 Stunden geglüht. Da jedoch weitere Einzelheiten darüber, welche Bedeutung den angegebenen Bestandteilen zum Zustandekommen der Lichtempfindlichkeit zukommt, in den Arbeiten MOURELOS nicht zu finden sind, wurden die im folgenden beschriebenen Untersuchungen vorgenommen, durch die es auch gelang, den Widerspruch zwischen den genannten Beobachtungen und den Angaben LENARDS aufzuklären. Es wurden im ganzen 250 Präparate angefertigt.

Die Darstellung der Phosphore geschah nach einem, von dem von MOURELO angegebenen, abweichenden Verfahren, wobei vor allem an Stelle der langen Glühdauer von 4 Stunden nur $^3/_4$stündiges Glühen erforderlich war. Stark lichtempfindliche Phosphore wurden z. B. nach folgender Vorschrift erhalten: 4 g $CaO$, 0·1 g $Na_2CO_3$ und 0·05 g $NaCl$ werden mit 6 cm³ einer Lösung von 0·0075 g kolloidalem Wismut[4]) in 100 cm³ $H_2O$ verrieben. Günstig ist der Zusatz eines wei-

[1]) MOURELO, J. R., An. Soc. Esp. Fis. y Quim **1** (1903) 346; **3** (1905) 40; **20** (1922) 601; **28** (1932) 572. Arch. Sci. physiques nat. Genève (4) **25** (1908) 15. C. R. Acad. Sci. Paris **158** (1914) 122; **160** (1915) 174; **161** (1915) 172. [2]) VANINO, L., Die künstlichen Leuchtsteine. Heidelberg 1906. S. 28, Anm. 41. [3]) MOURELO, J. R., C. R. Acad. Sci. Paris **161** (1915) 172. [4]) Bezogen von der Chemischen Fabrik von Heyden, Radebeul, Dresden. Statt des kolloidalen Wismut können auch Lösungen von Wismutsalzen angewandt werden.

teren Schmelzmittels, z. B. von 0·15 g $Li_2CO_3$. Das getrocknete Gemisch wird mit 6 g $S$ vermengt und in einen Porzellantiegel abgefüllt, der mit dem Tiegeldeckel verschlossen wird. Der Tiegel wird dann in einen elektrischen Ofen[1]) eingesetzt. $^3/_4$ Stunden nach dem Einschalten des Stromes wird der Tiegel noch glühend aus dem Ofen genommen, der Inhalt in eine Metallschale ausgegossen und sofort zum Schutz gegen Luftzutritt bedeckt. Die Masse zerfällt so sofort zu Pulver, ohne dass ein Zerkleinern nötig ist. Die Farbe des Glühproduktes ist fast weiss; bei Belichtung verfärbt es sich braunviolett und zeigt deutliches, wenn auch schwaches Nachleuchten. Die Verfärbung tritt auch mit ultraviolettfreiem Lichte ein[2]).



a b

Fig. 1. Wirkung des Zusatzes von $Na_2CO_3$[3]). Die Probe mit $Na_2CO_3$ zeigt eine auch ohne Belichtung vorhandene Verfärbung.
a) $CaSBi$ mit $CaF_2$. b) $CaSBi$ mit $CaF_2$ und $Na_2CO_3$.

Unterbleibt der Zusatz von $NaCl$ bei im übrigen gleichen Bestandteilen, so erhält man Produkte, die auch ohne vorherige Belichtung stark braunviolett verfärbt sind. Die Verfärbung tritt auch ein, wenn $Na_2CO_3$ durch $Na_2SO_4$ ersetzt wird. Ebenso erfolgt Verfärbung bei Zusatz von $K_2CO_3$ oder $K_2SO_4$. Die Verfärbung ist bei Anwendung der Carbonate stärker als bei Anwendung der Sulfate. Mit $Li_2CO_3$

[1]) Benutzt wurde ein elektrischer Tiegelofen nach Simon-Müller der Staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin, eingestellt auf 850° Höchsttemperatur. [2]) Eine eingehendere Untersuchung der spektralen Verteilung des verfärbenden Lichtes konnte mangels geeigneter Hilfsmittel noch nicht vorgenommen werden. [3]) Die Herstellung der Figuren geschah in der Weise, dass die Präparate zunächst mit einer Kohlenbogenlampe bestrahlt und dadurch verfärbt wurden. Danach wurden die Präparate mit zwei Glühbirnen zu 40 Watt beleuchtet und bei einer Expositionszeit von 20 Sekunden auf orthophotomechanischen Platten (Fabrikat Kranz VII, 44° Scheiner) aufgenommen. — Der Firma Gamber, Diehl & Co., Heidelberg, bin ich zu Dank verpflichtet für das Entgegenkommen, das sie mir durch zur Verfügungstellung von Apparaten erwiesen hat.

als alleinigem Zusatz entsteht nur eine sehr geringe Verfärbung, $Li_2SO_4$ liefert fast weisse Produkte. Dasselbe ist der Fall mit $CaF_2$ als alleinigem Zusatz (Fig. 1). Ebenso erhält man ungefärbte Produkte, wenn der Zusatz von irgendwelchen Salzen unterbleibt. Die Verfärbung ist somit an die Gegenwart von Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalzen gebunden, wobei letztere allein nur wenig wirksam sind. Die Intensität der Verfärbung hängt von der Schwefelmenge ab. Bei geringer Schwefelmenge (3 g $S$ auf 4 g $CaO$) ist die Verfärbung sehr schwach. Durch Belichtung tritt eine Verstärkung der Verfärbung ein, die aber bei den mit viel Schwefel (6 g auf 4 g $CaO$) hergestellten Phosphoren wegen der dann an sich schon starken Färbung schlecht wahrnehmbar ist. Für die Bildung der verfärbten Produkte ist ferner der Wassergehalt des Ausgangsmaterials von Bedeutung. Stark verfärbte Produkte werden nur erhalten, wenn das als Ausgangsmaterial benutzte $CaO$ mit der hinreichenden Menge $H_2O$ in $Ca(OH)_2$ übergeführt wird, bzw. wenn von vornherein $Ca(OH)_2$ angewandt wird. Glüht man z. B. 4 g $CaO$ mit 0·1 g $Na_2CO_3$ und 6 g $S$ in der eingangs erwähnten Weise, so erhält man ein fast weisses, sehr hartes Produkt, das sich auch am Licht nicht verändert. Ersetzt man das $CaO$ in dieser Vorschrift durch 5·28 g $Ca(OH)_2$, so entsteht eine stark gefärbte, pulverige Masse. Der Zusatz von $Bi$ oder eines anderen Metalls spielt für die Bildung der verfärbten Massen keine Rolle. Für die Bildung auch ohne vorherige Belichtung verfärbter Produkte ist somit erforderlich: Gegenwart von Natrium- oder Kalium-(Lithium-)Salzen, Überschuss an Schwefel, Verwendung von $Ca(OH)_2$.

Setzt man der Mischung von $Ca(OH)_2$, $Na_2CO_3$ und $S$ vor dem Glühen noch $NaCl$ zu, wie dies bei der zuerst angegebenen Vorschrift geschah, so erhält man fast weisse Produkte, die sich erst am Lichte verfärben (Fig. 2). Der $NaCl$-Zusatz bewirkt also eine Hemmung des Eintretens der Verfärbung, so dass sie erst nach Belichtung eintritt. Ähnlich, wenn auch schwächer, wirkt der Zusatz von $NaBr$ oder $KCl$. Man kann daher auch lichtempfindliche natriumfreie Phosphore herstellen, z. B. nach folgender Vorschrift: 4 g $CaO$, 0·05 g $K_2SO_4$, 0·05 g $KBr$, 0·2 g $Li_2CO_3$, 4 g $S$, Wismutlösung wie in der zuerst gegebenen Vorschrift. Die „hemmende“ Wirkung der Chloride bzw. Bromide wird noch unterstützt durch rasches Abkühlen nach dem Glühen, wie sie durch das sofortige Ausgiessen des Glühproduktes nach Herausnahme aus dem Ofen erreicht wird. Lässt man langsam im Tiegel

erkalten, so erhält man auch bei Gegenwart von Chloriden mehr oder weniger verfärbte Produkte.

Während der Zusatz des Wismuts für die Entstehung der Verfärbung ohne Lichtzutritt keine Bedeutung hat, ist die Gegenwart von *Bi* für die Lichtempfindlichkeit von grossem Einfluss. Ohne Wismutzusatz ist die Verfärbung durch Belichtung weit schwächer als mit *Bi* (Fig. 3). Auch andere Metalle als *Bi* sind wirksam, z. B. *Mn* und *Pb*, aber bei weitem nicht in dem Masse wie *Bi*. Die Lichtempfindlichkeit der Phosphore geht somit hierin parallel mit der Phosphorescenzfähigkeit [1]). Daraus ist jedoch nicht zu schliessen, dass zwischen Lichtempfindlichkeit und Phosphorescenzfähigkeit ein Zusammenhang

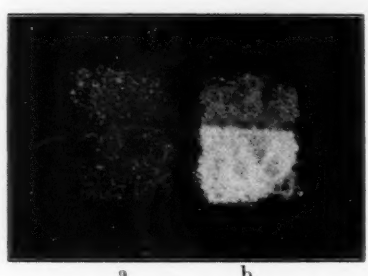

a b

Fig. 2. Wirkung des Zusatzes von *NaCl*. Beide Proben wurden belichtet, wobei die untere Hälfte bedeckt war. Probe b) verfärbt sich erst nach Belichtung. a) *CaSBi* mit $Na_2CO_3$ und $Li_2CO_3$. b) *CaSBi* mit $Na_2CO_3$, $Li_2CO_3$ und *NaCl*.

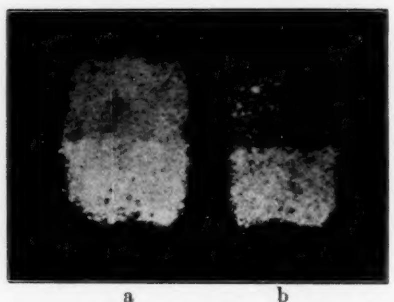

a b

Fig. 3. Wirkung des Zusatzes von *Bi*. Die ohne Metallzusatz hergestellte Probe verfärbt sich bei Belichtung nur schwach. a) *CaS* ohne Metallzusatz. b) *CaS* mit *Bi*.

besteht. Denn die Verfärbung durch Licht ist um so stärker, je mehr *S* zur Präparation angewandt wird, während die Phosphorescenzfähigkeit bei Vermehrung der Schwefelmenge abnimmt (Fig. 4). Daher zeigen die mit viel *S* und Zusatz von *NaCl* hergestellten Phosphore grosse Lichtempfindlichkeit bei sehr schwacher Phosphorescenz. Die Verringerung der Phosphorescenzfähigkeit ist dabei nicht nur durch

[1]) Bei den ohne Fremdmetallzusätze hergestellten Phosphoren ist stets zu beachten, dass diese noch sehr geringe Spuren von Metallen aus den angewandten Chemikalien enthalten, im besonderen *Cu*. Jedoch dürfte dies auf die Verfärbungserscheinungen kaum von Einfluss sein, da ein erhöhter Zusatz von *Cu* im Gegensatz zu *Bi* kaum von Einfluss ist.

den grossen Überschuss an *S* bedingt, sondern auch durch die ungünstige Wirkung des *NaCl*-Zusatzes auf die Phosphorescenz.[1])

Die Bedingungen zur Darstellung ohne Druckzerstörung stark lichtempfindlicher Phosphore sind somit, ausgehend von $Ca(OH)_2$, folgende: Gegenwart von Natrium- oder Kaliumsalzen, besonders der Carbonate oder Sulfate, von Chloriden oder Bromiden, von *Bi*, eines grossen Überschusses von *S* sowie schnelle Abkühlung des Glühproduktes.

Danach erscheint es auch erklärlich, weswegen Lenard, wie schon eingangs erwähnt, eine Veränderung von *CaS*-Phosphoren am Lichte nicht feststellen konnte. Nach dem von Lenard und seinen Mitarbeitern stets angewandten Verfahren[2]), wird zunächst *CaO* mit *S* geglüht und zwar 1 g *CaO* mit 0·7 g *S*. Das so gewonnene Sulfid, das stets noch Sulfat und andere Schwefelverbindungen enthält,

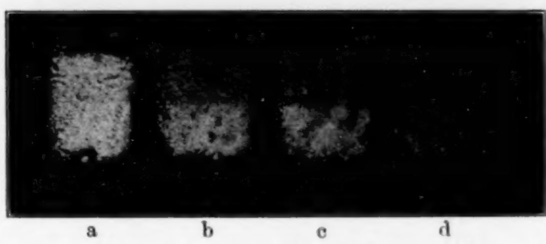



Fig. 4. Wirkung der Schwefelmenge. Die Verfärbung wird mit zunehmender Schwefelmenge stärker.
*CaSBi*-Phosphore mit a) 3 g *S*; b) 4 g *S*; c) 5 g *S*; d) 6 g *S* hergestellt.

wird dann mit den Schmelzmitteln und Fremdmetallsalzlösungen geglüht. Das zur Darstellung der lichtempfindlichen Phosphore erforderliche Verfahren weicht hiervon in mehrfacher Hinsicht ab. Zunächst wird nicht das Sulfid für sich hergestellt und dann erst mit Zusätzen geglüht, sondern die Zusätze werden von vornherein beigemengt. Ferner wird nicht von *CaO* ausgegangen, sondern stets vorher abgelöscht. Vor allem werden aber bedeutend grössere Mengen *S* angewandt. Da Lenard und seine Mitarbeiter das erwähnte Darstellungsverfahren bei sämtlichen Untersuchungen einhielten, konnte das Auftreten von Lichtempfindlichkeit bei den danach hergestellten Phosphoren nicht festgestellt werden.

[1]) Über ungünstige Wirkung von *NaCl* auf die Phosphorescenz: Lenard, P., Ann. Physik **38** (1889) 100; **15** (1904) 232. Bandow, F., Ann. Physik **87** (1928) 481, 483, 503, 506. [2]) Lenard, P., Schmidt, F., Tomaschek, R., Phosphorescenz, Fluorescenz im Handb. d. Exper. Physik. Bd. 23, Teil 1. Leipzig 1928. S. 326.

Es wurde nun noch untersucht, ob durch die Anwendung des Schwefelüberschusses auch die Ausbeute eine entsprechende Zunahme erfährt. Ausgegangen wurde dabei von der schon erwähnten Mischung: 4 g $CaO$, 0·1 g $Na_2CO_3$, 0·15 g $Li_2CO_3$, 0·05 g $NaCl$. Wurden zu diesem Gemisch 3 g $S$ gegeben und, wie erwähnt, geglüht, so betrug die Ausbeute durchschnittlich 6·73 g, bei Anwendung von 6 g $S$ durchschnittlich 6·83 g; die Zunahme beträgt somit nur 0·1 g bei Erhöhung der Schwefelmenge um 3 g. Daraus ergibt sich, dass der grösste Teil des im Überschuss zugesetzten $S$ verdampft oder verbrennt. Die während des Glühens auftretende starke $H_2S$-Entwicklung deutet darauf hin, dass ein Teil des $S$ sich mit dem aus dem $Ca(OH)_2$ entweichenden $H_2O$ umsetzt. Nur ein kleiner Teil des überschüssigen $S$ wird gebunden. Das mehr $S$ enthaltende Produkt unterscheidet sich von dem weniger $S$ enthaltenden auch dadurch, dass es an feuchter Luft stärker nach $H_2S$ riecht.

Wird vor dem Glühen das $CaO$ nicht abgelöscht, so wird auch weit weniger $S$ gebunden. Die Ausbeute beträgt dann mit 6 g $S$ bei sonst wie oben angegebener Zusammensetzung nur 6·1 g gegenüber 6·83 g ausgehend von $Ca(OH)_2$. Die Menge $S$, die beim Glühprozess gebunden wird, hängt schliesslich auch von der Gegenwart der Alkalisalze ab. Setzt man statt der Alkalisalze lediglich 0·25 g $CaF_2$ zu, so ist die Ausbeute mit 6 g $S$ nur 6·0 g. Für die Bindung des $S$ sind somit dieselben Bedingungen wie für die Bildung der Verfärbung ohne Lichtzutritt massgebend, nämlich Gegenwart von Alkalisalzen und $Ca(OH)_2$.

Die Verfärbung der lichtempfindlichen $CaS$-Phosphore ist, wie schon Mourelo[1]) gefunden hatte, reversibel. Durch Erhitzen sowie Einwirkung von rotem Lichte kann die Verfärbung rückgängig gemacht werden. Dagegen ist die auch ohne Belichtung vorhandene Verfärbung der $NaCl$-freien Phosphore nicht reversibel (Fig. 5).

Die Verfärbung der durch Druckzerstörung[2]) lichtempfindlichen Phosphore kann ebenso durch Erhitzen und Einwirkung roten Lichtes rückgängig gemacht werden. Während so in dieser Beziehung zwischen der Verfärbung der vorliegend beschriebenen Phosphore und der der druckzerstörten Phosphore eine Ähnlichkeit besteht, zeigen sich

[1]) Mourelo, J. R., C. R. Acad. Sci. Paris **158** (1914) 122. [2]) Lenard, P., Elster-Geitel-Festschrift (1915) 669 (Vieweg, Braunschweig). Waentig, P., Z. physik. Chem. **51** (1905) 435. Lenard, P., Schmidt, F., Tomaschek, R., Phosphorescenz, Fluorescenz, loc. cit., S. 627ff.

in anderer Hinsicht Unterschiede. Das wirksame Metall des Phosphors hat auf die Erscheinungen der Druckzerstörung keinen Einfluss[1]), während im vorliegenden Falle Wismutzusatz von sehr starker Wirkung ist. Ferner ist bei den druckzerstörten Phosphoren die Art des Schmelzmittels lediglich insofern von Bedeutung, als es eine mehr oder weniger grosse Härte des Phosphors bedingt. Ein besonderer Einfluss der Alkalisalze auf die Druckfarbe ist nicht bekannt.

Die Schwärzung der *ZnS*-Phosphore durch Licht kann ebenfalls durch Erhitzen rückgängig gemacht werden. Nach SCHLEEDE[2]) kann die Schwärzungsfähigkeit schmelzmittelhaltiger *ZnS*-Phosphore durch

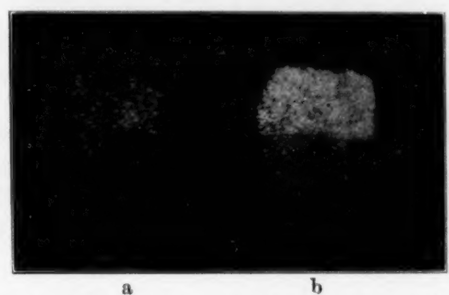



Fig. 5. Wirkung der Bestrahlung mit rotem Lichte. Die Proben wurden zunächst belichtet und dann rotem Lichte ausgesetzt, wobei die untere Hälfte bedeckt war. Die *NaCl*-haltige Probe entfärbte sich.
a) *CaSBi* mit $Na_2CO_3$ ohne *NaCl*. b) *CaSBi* mit $Na_2CO_3$ und *NaCl*.

Metallzusatz erheblich verstärkt werden. Darin zeigt sich somit eine Übereinstimmung mit den hier beschriebenen *CaS*-Phosphoren. Für die Schwärzungsfähigkeit der *ZnS*-Phosphore ist die Gegenwart von Chloriden und Bromiden insofern von Bedeutung, als in ihrer Gegenwart eine Schwärzung auch durch Glasultraviolett eintritt, während sonst nur Quarzultraviolett wirksam ist. Fluoride, Sulfate und andere, haben diese Wirkung nicht. Eine von der anderer Salze abweichende Wirkung von Chloriden und Bromiden ist, wie erwähnt, auch bei den lichtempfindlichen *CaS*-Phosphoren zu beobachten. Auf die spezifische Wirkung von Chloriden auf die Phosphorescenzfähigkeit wurde ebenfalls bereits hingewiesen.

Zwischen Lichtempfindlichkeit und Phosphorescenzfähigkeit besteht bei den hier beschriebenen *CaS*-Phosphoren ebensowenig ein ursächlicher Zusammenhang wie bei den *ZnS*-Phosphoren. Die Ver-

[1]) Loc. cit., S. 629. [2]) SCHLEEDE, A., Z. physik. Chem. **106** (1923) 393.

färbung der *CaS*-Phosphore durch Licht hängt jedoch ebenso wie die Schwärzungsfähigkeit [1]) und auch die Phosphorescenzfähigkeit von den Eigenschaften der für die Phosphore charakteristischen, als Zentren bezeichneten Atomgruppierungen, wie sie durch den Glühprozess gebildet werden, ab. Anlagerung von Fremdmetallatomen, z. B. von *Bi*, bewirkt eine Auflockerung der Felder der Zentrenmoleküle, so dass diese langwelliger, lichtelektrischer Erregung zugänglich werden [2]). Daher wird durch die Gegenwart eines Fremdmetalles sowohl die Schwärzungsfähigkeit der *ZnS*-Phosphore, wie auch die Verfärbungsfähigkeit der *CaS*-Phosphore verstärkt. Es ist somit für die Lichtempfindlichkeit lediglich der Aufspeicherungsmechanismus der Zentren massgebend, während die Übertragung der aufgespeicherten Energie auf den Leuchtkomplex, wodurch die Lichtemission entsteht, hier keine Rolle spielt. Es liegen hier wohl ähnliche Verhältnisse vor, wie sie nach Pringsheim [3]) bei den in Gegenwart fluorescierender Substanzen eintretenden photochemischen Reaktionen anzunehmen sind. Auch hier ist nicht die Fluorescenzfähigkeit unmittelbare Ursache für die betreffenden Reaktionen. Wesentlich ist hier nur, dass die fluorescierenden Stoffe die absorbierte Lichtenergie, ohne sie sofort als Wärme an die Umgebung abzugeben, einige Zeit aufzuspeichern vermögen, worauf sie dann auf ein anderes System zur Einleitung einer chemischen Reaktion übertragen werden kann. Die Fluorescenzemission ist lediglich an die gleiche Voraussetzung — Fähigkeit zur Absorption und Aufspeicherung — gebunden. Es besteht sonach zwischen Fluorescenz und photochemischer Reaktion ebensowenig ein ursächlicher Zusammenhang wie zwischen Phosphorescenzfähigkeit und Verfärbung. Der Parallelismus dieser Vorgänge beruht lediglich auf der jeweiligen Abhängigkeit von gleichen Grundbedingungen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt; insbesondere werden auch die Bedingungen zur Darstellung lichtempfindlicher *SrS*- und *BaS*-Phosphore untersucht werden. Wie Vorversuche bereits ergaben, kann in den angegebenen Vorschriften nicht ohne weiteres *Ca* durch *Sr* bzw. *Ba* ersetzt werden.

---

[1]) Lenard, P., Ann. Physik **68** (1922) 562. [2]) Tomaschek, R., Über den Phosphorescenzvorgang, S.-B. Ges. Naturwiss. Marburg **63** (1928) 122. [3]) Pringsheim, P., Fluorescenz und Phosphorescenz, Struktur der Materie. Bd. VI. Berlin 1928. S. 230.

# Die Verbrennungswärmen und die Refraktionsdaten einiger chlorsubstituierter Fettsäuren und Ester.

## Beiträge zur Kenntnis des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution, Verbrennungswärme und Molekularrefraktion.

Von

**Edmund Schjånberg.**

(Eingegangen am 19. 1. 35.)

In der vorliegenden Arbeit wurden die Verbrennungswärmen von 10 aliphatischen Monocarbonsäuren und von 78 ihrer Ester bestimmt. Für die meisten der Verbindungen habe ich auch die Molrefraktionen der $D$-, $H_\alpha$-, $H_\beta$- und $H_\gamma$-Linien bestimmt. Die meisten hier beschriebenen Verbindungen enthielten Chlor in dem Säureradikal.

Es wurde gezeigt, dass die normalen Ester sowohl andere Verbrennungswärmen als auch andere Molrefraktionen und Moldispersionen haben als die Isoester. Dies galt sowohl für die chlorsubstituierten wie für die unsubstituierten Ester.

Mit Hilfe der Verbrennungswärmen wurde die Spaltungsenergie der $(C-Cl)$-Bindung berechnet. Ein konstitutiver Einfluss wurde nachgewiesen. Die Spaltungsenergie hat ihren grössten Wert, wenn das Chlor in der $\alpha$-Stellung und ihren kleinsten Wert, wenn das Chlor in der $\gamma$-Stellung zu der Carboxylgruppe sitzt. Die $\beta$-chlorsubstituierten Verbindungen nehmen eine Zwischenstellung ein. Der Unterschied zwischen den Werten der Konstanten der $\alpha$- und $\beta$-chlorsubstituierten Verbindungen ist gross im Vergleich zu dem Unterschied zwischen den Werten der $\beta$- und $\gamma$-chlorsubstituierten Verbindungen.

Wurde die Verbrennungswärme jeder neu hinzugeführten $CH_2$-Gruppe innerhalb der homologen Reihen berechnet, schien es, als ob diese Verbrennungswärme mit grösseren Alkoholradikalen kleiner wurde. Dieser konstitutive Einfluss wurde auch in der Spaltungsenergie festgestellt. Die Spaltungsenergie wird mit wachsenden Alkylgruppen kleiner. Dieser Gang wird jedoch geringer, je höher man in der betreffenden homologen Reihe kommt, und je weiter das Chlor von der Carboxylgruppe sitzt. Man muss bei diesem Vergleich für die Säuren und Methylester eine Ausnahme machen. Für die Ester der Di- und Trichloressigsäuren liegt kein Gang vor. In der Reihe Monochloressigsäure, $\alpha$-Chlorpropionsäure und $\alpha$-Chlorbuttersäure steigt die Spaltungsenergie.

Mit Hilfe der Molrefraktionen wurden die Bindungsrefraktionen und die Bindungsdispersionen der $(C-Cl)$-Bindung berechnet. Im grossen und ganzen verhalten sich die refraktometrischen Konstanten des Chlors wie die thermochemischen. Eine deutliche Differenz zwischen den $\alpha$- und $\beta$-chlorsubstituierten Verbindungen liegt vor, eine kleinere zwischen den $\beta$- und $\gamma$-chlorsubstituierten. Innerhalb einer homologen Reihe ist kein Gang vorhanden.

Die Arbeitsweise nach Berthelot-Matignon bei der Bestimmung der Verbrennungswärmen der chlorsubstituierten Verbindungen zeigte sich als unbrauchbar,

wenn man nicht für das am Ende der Hauptperiode in der Gasphase befindliche Chlor korrigierte. Dies war mühsam, weshalb alle Verbrennungswärmen in dieser Arbeit nach der neuen „Quarzwollemethode“ bestimmt wurden.

Das einzig brauchbare Bombenmaterial bei der Verbrennung chlorhaltiger Verbindungen dürfte Platin oder Gold sein. Die nach ROTH mit einem bromierten Silberblech innen ausgekleidete Bombe war nicht geeignet.

## Einleitung.

Seit einigen Jahren werden in der Abteilung für organische Chemie am hiesigen chemischen Institut unter Leitung von Herrn Prof. LENNART SMITH die Verbrennungswärmen chlorsubstituierter organischer Verbindungen untersucht. Die ersten Resultate dieser Untersuchungen sind schon von SMITH[1]) in den Jahren 1928 und 1929 in Vorträgen in der Chemischen Gesellschaft zu Lund mitgeteilt worden. Diese ersten Untersuchungen bezweckten, die Schwierigkeiten bei der Verbrennung nach BERTHELOT-MATIGNON[2]) zu beseitigen und womöglich die Grösse der Fehler bei Arbeiten nach dieser Methode zu ermitteln. Dies gelang insofern, als man innerhalb 0·2% die Verbrennungswärme einer chlorhaltigen Substanz bestimmen konnte. Das Verfahren war indessen zu mühsam, weshalb die Versuche, die Methodik zu verbessern, fortgesetzt wurden. Für einige Chlorhydrine wurden die Verbrennungswärmen nach der „Quarzwollemethode“ bestimmt, und diese Resultate sind schon im Auszug publiziert[3]).

Beim Vergleich der mit der „Quarzwollemethode“ gewonnenen Resultate mit den nach BERTHELOT-MATIGNON erhaltenen zeigte sich, dass die nach der letzten Methodik bestimmten Verbrennungswärmen zu klein sind. Ich entschloss mich deshalb, systematisch die vorher bestimmten Verbrennungswärmen chlorsubstituierter Substanzen nochmals zu ermitteln. Bei dieser Untersuchung zeigte es sich, dass bei den Estern der chlorsubstituierten Fettsäuren ein konstitutiver Einfluss sich geltend machte. Ich war der Meinung, es könnte von grossem Interesse sein, diesen Einfluss der Konstitution zu studieren, weshalb ich eine systematische Untersuchung über die Ester einiger chlorsubstituierter Fettsäuren unternahm. Hier werden auch einige Versuche mit einer Bombe mit Silber-Silberbromidbekleidung nach ROTH[4]) beschrieben.

---

[1]) SMITH, Svensk kem. T. **40** (1928) 297, 298; **41** (1929) 272. [2]) BERTHELOT-MATIGNON, Ann. Chim. Physique [6] **23** (1891) 507. [3]) SMITH und SCHJÅNBERG, Svensk kem. T. **43** (1931) 213. [4]) ROTH, Brennstoff-Chem. **3** (1922) 104.

Parallel mit der thermochemischen Untersuchung habe ich auch eine refraktometrische unternommen. D. h., eine vollständige solche liegt nicht vor, da mir zu Beginn der Untersuchung kein PULFRICHsches Refraktometer zur Verfügung stand.

Die Ergebnisse der Untersuchung über den konstitutiven Einfluss auf die Verbrennungswärme und auf die refraktometrischen Konstanten sind in dem theoretischen Teil in je zwei Abschnitten beschrieben.

Die untersuchten Verbindungen sind die monochlorsubstituierten Essig-, Propion- und Buttersäuren, die Di- und Trichloressigsäuren nebst vier normalen und drei Isoestern dieser Säuren. Ausserdem sind die entsprechenden unsubstituierten Verbindungen untersucht worden. Für zwei stickstoffhaltige Substanzen, nämlich Mono- und Trichloracetamid, liegen auch Verbrennungswärmen vor[1].

## Theoretischer Teil.

### Einleitung.

Zur Konstitutionsermittelung und besonders zur Klärung der Frage nach dem feineren Aufbau der Moleküle müssen sehr häufig die Messungen der physikalischen Konstanten chemischer Verbindungen verwendet werden. In den seltensten Fällen gibt eine experimentell direkt zugängliche Grösse ohne weiteres einen brauchbaren Hinweis auf den Bau des betreffenden Moleküls. Meistens müssen mehrere Grössen in bestimmter Weise kombiniert werden. Ein einfaches Beispiel für ein solches Verfahren ist die molekulare Verbrennungswärme $U$. Hier wird die spezifische Verbrennungswärme $q$, eine direkt messbare Grösse, mit dem Molekulargewicht $M$ zu $U = M \cdot q$ kombiniert. Die Verbrennungswärme ist nicht nur von der Art der Atome, sondern auch vom Bindungszustand abhängig.

Die Verbrennungswärme ist indessen von der Temperatur abhängig und setzt deshalb beim Vergleich verschiedener Stoffe vergleichbare Temperaturen voraus. Eine bessere Grösse als die Verbrennungswärme wäre eine solche, die in gleichem Masse wie die chemische Formel von äusseren Bedingungen unabhängig wäre. Wir hätten dann wirklich ein Charakteristikum für ein Molekül, da eine solche Grösse nur aus den Ergebnissen rein physikalischer Messungen gebildet wäre. Das bekannteste Beispiel für eine solche Grösse ist wohl die Mol-

[1]) Über das vollständige Zahlenmaterial siehe SCHJÅNBERG, E., Diss., Lund 1934.

refraktion $R$. Sie hat, nach LORENZ-LORENTZ zu $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$ berechnet, wohl einen kleinen positiven Temperaturkoeffizienten, ist aber beinahe ganz unabhängig von dem Aggregatzustand.

## I. Thermochemischer Teil.

### Die Spaltungsenergie der ($C-Cl$)-Bindung.

Bei der Behandlung des Problems des Zusammenhanges zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften ist nicht nur die Versuchstemperatur, sondern auch häufig der physikalische Zustand der Substanz von Bedeutung. Dies ist besonders der Fall, wenn es die Verbrennungswärme gilt. Streng vergleichbar sind nur die Verbrennungswärmen von Gasen. Für feste und flüssige Substanzen muss man für die zwischenmolekularen Kräfte, d. h. für die Schmelz- und Verdampfungswärmen, korrigieren. Für flüssige Substanzen, deren Siedepunkte beinahe gleich sind, kann ohne Umrechnung auf den gasförmigen Zustand der Vergleich recht genau angestellt werden, denn nach der TROUTONschen Regel unterscheiden sich die molekularen Verdampfungswärmen für solche Substanzen nur wenig.

Am zweckmässigsten wäre es, die Verbrennungswärme für eine Temperatur auszurechnen, bei der sämtliche Substanzen sich in übereinstimmenden Zuständen befänden. Als solche Bezugstemperatur wäre der absolute Nullpunkt zu wählen. Der Mangel an physikalischen Daten macht aber eine solche Umrechnung unmöglich. Die Verbrennungswärmen, die bei den folgenden Berechnungen angewandt wurden, sind bei Zimmertemperatur bestimmt und dann auf den Gaszustand bei dieser Temperatur korrigiert worden (Tabelle 19). Diese Korrektion ist die Verdampfungswärme bei Zimmertemperatur. Da diese Verdampfungswärme wie ihr Temperaturkoeffizient nicht bestimmt ist, habe ich diejenige Verdampfungswärme angewandt, die für den Siedepunkt berechnet ist (TROUTONS Regel). Ich habe nach den bekannten Verdampfungswärmen einiger Ester angenommen, dass die Steigerung in den Verdampfungswärmen der verschiedenen Ester für alle gleich ist, und da diese Steigerung ohne Wirkung auf die Resultate dieser Untersuchung ist, habe ich sie vernachlässigt. Diese Approximation dürfte erlaubt sein, wenn man sich innerhalb ein und derselben Substanzklasse hält, und wenn der Unterschied zwischen den Verdampfungswärmen zweier Homologen nur etwa 0·4 kcal ist. Leider liegen auch keine Dampfdruckmessungen für die Ester vor,

weshalb eine Berechnung der Verdampfungswärmen nach der CLAPEYRONschen Formel nicht in Frage kommen kann.

Als Beweis dafür, dass eine Eigenschaft additiv ist, wird oft hervorgehoben, dass die Zahlenwerte der Grössen, die ein Mass für diese Eigenschaft angeben, in homologen Reihen mit der Zunahme eines Moleküls um $CH_2$ um einen konstanten Betrag wachsen. In den Tabellen 1 bis 4 sind die korrigierten Verbrennungswärmen in kcal/Mol für die untersuchten Ester und deren Differenzen für jede neuzugeführte $CH_2$-Gruppe eingetragen. Die Fehler der korrigierten Verbrennungswärmen liegen sämtlich um 0·5 kcal/Mol.

Tabelle 1.

| Ester | Essigsäure | | Propionsäure | | Buttersäure | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | kcal/Mol | $\Delta CH_2$ | kcal/Mol | $\Delta CH_2$ | kcal/Mol | $\Delta CH_2$ |
| $CH_3$ | 387·9 | | 544·5 | | 701·1 | |
| $C_2H_5$ | 542·9 | 155·0 | 698·3 | 153·8 | 854·4 | 153·3 |
| $C_3H_7$ | 799·1 | 156·2 | 855·9 | 157·6 | 1010·9 | 156·5 |
| $C_4H_9$ | 855·3 | 156·2 | 1012·9 | 157·0 | 1167·3 | 156·4 |
| Iso-$C_3H_7$ | 696·0 | | 852·3 | | 1008·8 | |
| Iso-$C_4H_9$ | 853·1 | 157·1 | 1009·2 | 156·9 | 1165·4 | 156·6 |
| Iso-$C_5H_{11}$ | 1009·4 | 156·3 | 1166·2 | 157·0 | 1322·2 | 156·8 |

Tabelle 2.

| Ester | Monochloressigsäure | | Dichloressigsäure | | Trichloressigsäure | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | kcal/Mol | $\Delta CH_2$ | kcal/Mol | $\Delta CH_2$ | kcal/Mol | $\Delta CH_2$ |
| $CH_3$ | 355·5 | | 322·5 | | 298·5 | |
| $C_2H_5$ | 508·5 | 153·0 | 481·4 | 158·9 | 456·8 | 158·3 |
| $C_3H_7$ | 667·4 | 158·9 | 638·4 | 157·0 | 611·3 | 154·5 |
| $C_4H_9$ | 823·6 | 156·2 | 793·6 | 155·2 | 765·8 | 154·5 |
| Iso-$C_3H_7$ | 662·2 | | 634·0 | | 605·1 | |
| Iso-$C_4H_9$ | 821·9 | 159·7 | 792·4 | 158·4 | 763·8 | 158·7 |
| Iso-$C_5H_{11}$ | 979·7 | 157·8 | 950·0 | 157·6 | 919·9 | 156·1 |

Tabelle 3.

| Ester | $\alpha$-Chlorpropionsäure | | $\beta$-Chlorpropionsäure | |
|---|---|---|---|---|
| | kcal/Mol | $\Delta CH_2$ | kcal/Mol | $\Delta CH_2$ |
| $CH_3$ | 511·7 | | 510·5 | |
| $C_2H_5$ | 663·2 | 151·5 | 666·6 | 156·1 |
| $C_3H_7$ | 822·1 | 158·9 | 825·6 | 159·0 |
| $C_4H_9$ | 979·5 | 157·4 | 983·0 | 157·4 |
| Iso-$C_3H_7$ | 813·3 | | 821·1 | |
| Iso-$C_4H_9$ | 971·9 | 158·6 | 979·5 | 158·4 |
| Iso-$C_5H_{11}$ | 1128·6 | 156·7 | 1137·1 | 157·6 |

Tabelle 4.

| Ester | α-Chlorbuttersäure kcal/Mol | $\Delta CH_2$ | β-Chlorbuttersäure kcal/Mol | $\Delta CH_2$ | γ-Chlorbuttersäure kcal/Mol | $\Delta CH_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ | 655.4 | | 662.9 | | 662.9 | |
| $C_2H_5$ | 807.3 | 151.9 | 818.4 | 155.5 | 818.5 | 155.6 |
| $C_3H_7$ | 965.3 | 158.0 | 975.3 | 156.9 | 975.1 | 156.6 |
| $C_4H_9$ | 1122.0 | 156.7 | 1132.6 | 157.3 | 1131.3 | 156.2 |
| Iso-$C_3H_7$ | 961.2 | | 970.8 | | 971.3 | |
| Iso-$C_4H_9$ | 1120.3 | 159.1 | 1129.4 | 158.6 | 1128.0 | 156.7 |
| Iso-$C_5H_{11}$ | 1277.5 | 157.2 | 1287.1 | 157.7 | 1284.4 | 156.4 |

Die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Werten $\Delta CH_2$ in Tabelle 1 ist eine recht gute, wenn man von den Methylestern absieht. Bei den chlorsubstituierten Estern (Tabelle 2 bis 4) kann man nicht von einem konstanten Wert sprechen, wenigstens nicht von einem so ausgeprägten wie bei den unsubstituierten. Es scheint stattdessen, als ob, abgesehen von den Estern der γ-Chlorbuttersäure, ein schwacher Fall in den $CH_2$-Werten mit grösseren Alkoholradikalen vorläge.

Bei Vergleich der normalen Ester mit dem Isoestern findet man, dass die Verbrennungswärmen der ersteren konsequent grösser sind als die der letzteren. Die Grösse der Differenz in ihren Verbrennungswärmen ist etwa dieselbe wie die bei isomeren Alkoholen[1]) und isomeren zweibasischen Säuren[2]). Aus den Tabellen geht ausserdem hervor, dass die Verbrennungswärmen der α-chlorsubstituierten Ester kleiner sind als die der β-chlorsubstituierten. Die Differenzen zwischen den Verbrennungswärmen der β- und γ-chlorsubstituierten Ester sind sehr klein. Die β-Chlorverbindungen liegen hinsichtlich der Verbrennungswärmen wenigstens bei den niedrigsten Estern etwas unter den γ-Chlorverbindungen.

Zur Erforschung der Abhängigkeit der Verbrennungswärme von der Struktur und der Zusammensetzung der chlorsubstituierten Substanzen kann man teils die thermochemische Konstante der $(C-Cl)$-Bindung nach SWIETOSLAWSKI[3]) und teils die Spaltungsenergie der $(C-Cl)$-Bindung berechnen.

Ich habe hier die Spaltungsenergie berechnet und hierbei folgende Konstanten angewandt:

[1]) SWIETOSLAWSKI, Thermochemie. Leipzig 1928. S. 146. [2]) STOHMANN, J. prakt. Chem. [2] **49** (1894) 113. [3]) SWIETOSLAWSKI, Thermochemie. Leipzig 1928. S. 206.

$$C_f + O_2 = CO_2 + 94{\cdot}3 \text{ kcal}^{1)} \qquad (q_{CO_2}),$$
$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O_{fl} + 68{\cdot}0 \text{ kcal}^{1)} \qquad (q_{H_2O}),$$
$${}^1/_2H_2 + {}^1/_2Cl_2 = HCl_g + 21{\cdot}9 \text{ kcal}^{2)}$$
$$HCl_g = HCl_{aq} + 17{\cdot}2 \text{ kcal}^{1)},$$
$$\therefore {}^1/_2H_2 + {}^1/_2Cl_2 = HCl_{aq} + 39{\cdot}1 \text{ kcal} \qquad (q_{HCl}),$$
$$C_g = C_f + 150 \text{ kcal}^{3)} \qquad (q_c),$$
$$2\,H = H_2 + 102 \text{ kcal}^{1)} \qquad (q_H),$$
$$2\,O = O_2 + 117{\cdot}4 \text{ kcal}^{4)} \qquad (q_O),$$
$$2\,Cl = Cl_2 + 57 \text{ kcal}^{1)} \qquad (q_{Cl});$$

(f = fest, fl = flüssig und g = gasförmig).

Für das Methylmonochloracetat wird dann z. B. folgende Gleichung erhalten:

$$(C-C) + 5(C-H) + (C\overset{\displaystyle O}{\diagup}\;O-C) + (C-Cl) = 3\,q_{CO_2} + 2\,q_{H_2O} + q_{HCl}$$
$$+ 3\,q_c + {}^5/_2 q_H + q_O + {}^1/_2 q_{Cl} - U_2;$$

$(C-C)$, $(C-H)$, $(C\overset{O}{\diagup}\,O-C)$ und $(C-Cl)$ bedeuten hier die Spaltungsenergien sich entsprechender Bindungen. In $(C\overset{O}{\diagup}\,O-C)$ ist also die Summe der Spaltungsenergien des Carbonyl- und des Äther-Sauerstoffes enthalten. $U_2$ ist die Verbrennungswärme der gasförmigen Substanz bei Zimmertemperatur.

Um $(C-Cl)$ berechnen zu können, sind also die Werte der Grössen $(C-C)$, $(C-H)$ und $(C\overset{O}{\diagup}\,O-C)$ erforderlich. Man kann dann entweder aus den unsubstituierten Estern diese Grössen als Mittelwerte berechnen oder einfach von der obenstehenden Gleichung die entsprechende Gleichung der unsubstituierten Ester subtrahieren. Man erhält dann

$$(C-Cl) = (C-H) - q_{H_2O} + q_{HCl} - {}^1/_2 q_H + {}^1/_2 q_{Cl} + U_1 - U_2;$$

$U_1$ ist die Verbrennungswärme des gasförmigen Methylacetates. Das Gesamtbild der Verhältnisse bleibt unberührt von den verschiedenen Berechnungsweisen. In der Tabelle 5 ist der Wert für $(C-Cl)$, in kcal ausgedrückt, nach der letzteren Methode berechnet. Als die Spaltungs-

[1]) Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen. 5. Aufl. Erg.-Bd. II. Berlin 1931. [2]) Wartenberg und Hanisch, Z. physik. Chem. (A) **161** (1932) 463. [3]) Die Werte sind von Eucken berechnete Mittelwerte. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik. 1930. S. 880. [4]) Frerichs, Physic. Rev. **36** (1930) 398.

energie der $(C-H)$-Bindung wählte ich 92 kcal[1]), und nahm sie für die normalen und für die Isoester als gleich an. Die Methylester nehmen, wie ersichtlich, innerhalb der normalen Ester eine Sonderstellung ein. Dies geht ja schon aus den Tabellen 1 bis 4 hervor.

Tabelle 5.

| Ester | Mono-chlor-essig-säure | Di-chlor-essig-säure | Tri-chlor-essig-säure | $\alpha$-Chlor-propion-säure | $\beta$-Chlor-propion-säure | $\alpha$-Chlor-butter-säure | $\beta$-Chlor-butter-säure | $\gamma$-Chlor-butter-säure |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ | 73·0 | 73·3 | 70·4 | 73·4 | 74·6 | 86·5 | 78·8 | 78·8 |
| $C_2H_5$ | 75·0 | 71·3 | 69·3 | 75·7 | 72·3 | 87·7 | 76·6 | 76·5 |
| $C_3H_7$ | 72·3 | 70·9 | 69·9 | 74·4 | 70·9 | 86·2 | 76·2 | 76·4 |
| $C_4H_9$ | 72·3 | 71·4 | 70·4 | 74·0 | 70·5 | 85·9 | 75·3 | 76·6 |
| Iso-$C_3H_7$ | 74·4 | 71·6 | 70·9 | 79·6 | 71·8 | 88·2 | 78·6 | 78·1 |
| Iso-$C_4H_9$ | 71·8 | 70·9 | 70·4 | 77·9 | 70·3 | 85·7 | 76·6 | 78·0 |
| Iso-$C_5H_{11}$ | 70·3 | 70·3 | 70·4 | 78·2 | 69·7 | 85·3 | 75·7 | 78·4 |

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Spaltungsenergie ihren grössten Wert hat, wenn das Chlor in der $\alpha$-Stellung, und ihren kleinsten, wenn das Chlor in der $\gamma$-Stellung zu der $COOH$-Gruppe steht. Die Differenz in den Spaltungsenergien zwischen den $\beta$- und $\gamma$-chlorsubstituierten Substanzen ist sehr klein, ja, im Vergleich zu der Differenz zwischen den $\alpha$- und $\beta$-substituierten, fast überhaupt keine. Ausserdem zeigt sich in jeder homologen Reihe ein deutlich fallender Gang sowohl für die normalen als auch für die Isoester der monochlorsubstituierten Säuren. Der Gang scheint jedoch geringer zu werden, je höher man in der homologen Reihe kommt, und je weiter entfernt das Chlor von der $COOH$-Gruppe sitzt. Bei diesem Vergleich muss man aber von den Methylestern absehen. Die ersten Glieder einer homologen Reihe pflegen ja in ihren physikalischen Konstanten sich anders zu verhalten als die anderen. In den Reihen der Di- und Trichloressigsäuren kann man schwerlich von einem Gange sprechen. Vielleicht kann man in diesem Falle von einem kleinen fallenden Gange für die Isoester der Dichloressigsäure und einem kleinen steigenden Gange für die normalen Ester der Trichloressigsäure sprechen. Die Spaltungsenergie nimmt in der Reihe Monochloressigsäure, $\alpha$-Chlorpropionsäure und $\alpha$-Chlorbuttersäure zu. Die nähere Diskussion über

[1]) Eucken, loc. cit., S. 882 (Euckens Tabelle stammt im wesentlichen aus Geiger-Scheel, Handb. d. Physik **24** (1926) 536).

die verschiedenen Werte kann bis zur Berechnung der refraktometrischen Konstanten der $(C-Cl)$-Bindung aufgeschoben werden. Die mittleren Fehler sämtlicher Spaltungsenergien sind etwa 0·7 bis 0·8 kcal.

## II. Refraktometrischer Teil.

### Die Refraktions- und Dispersionswerte der $(C-Cl)$-Bindung.

Eine andere Eigenschaft, die auf eine hervortretende Weise konstitutiv ist, ist das Brechungs- und Dispersionsvermögen der Substanz. Das Brechungsvermögen eines Atoms wird als die Atomrefraktion berechnet und sein Dispersionsvermögen als der Unterschied zwischen den Atomrefraktionen für z. B. die $\gamma$- und $\alpha$-Linien des Wasserstoffspektrums. Statt der Atomkonstanten kann man, wie bei den Verbrennungswärmen, die sogenannten Bindungskonstanten anwenden. Für die Bindung $(C-Cl)$ sollte z. B. die Bindungsrefraktion gleich $c/4+cl$ sein, wenn $c$ und $cl$ die Atomrefraktionen für Kohlenstoff bzw. Chlor bedeuten. Solange die Bindungskonstanten indessen Anteile enthalten, die den Atomen an sich unabhängig vom Bindungszustand zukommen, bleiben sie nur Rechengrössen ohne unmittelbare physikalische Bedeutung. Ich habe im folgenden mit Bindungsrefraktionen gerechnet, um eine ähnliche Berechnung wie die bei den Spaltungsenergien durchzuführen. Als Ausgangswert wählte ich die Atomrefraktion des Wasserstoffes, der ich sowohl bei den normalen als auch bei den Isoestern denselben Wert gab[1]).

Tabelle 6 enthält die mit den in die Tabelle 19 eingeführten Molrefraktionen berechneten Bindungsrefraktionen und -dispersionen der $(C-Cl)$-Bindung als Mittelwerte mit ihren Mittelfehlern. Was die Essigsäure und ihre Ester betrifft, habe ich nur Untersuchungen für die Natriumlinie gemacht. Die Verbrennungswärmen für die normalen und Isoester haben ja verschiedene Werte. Es liegt auch ein Unterschied zwischen diesen vor für ihr Brechungs- und Dispersionsvermögen.

Aus der Tabelle geht mit aller Deutlichkeit hervor, dass die refraktometrischen Konstanten des Chlors ihre höchsten Werte haben, wenn das Chlor in der $\alpha$-Stellung zur Carboxylgruppe steht. Der Unterschied in dem Dispersionsvermögen ist deutlich grösser zwischen den $\alpha$- und $\beta$-chlorsubstituierten als zwischen den $\beta$- und $\gamma$-chlorsubstituierten Estern. Die refraktometrischen Konstanten des Chlors der

---

[1]) ROTH und EISENLOHR, Refraktometrisches Hilfsbuch. Leipzig 1911. S. 128.

Tabelle 6.

| Ester von | $D$ | $H_\alpha$ | $H_\beta$ | $H_\gamma$ | $H_{\beta-\alpha}$ | $H_{\gamma-\alpha}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| α-Chlorpropionsäure: Iso | 6·688 ± 0·016 | 6·646 ± 0·011 | 6·770 ± 0·013 | 6·845 ± 0·013 | 0·124 ± 0·002 | 0·199 ± 0·002 |
| β-Chlorpropionsäure: Iso | 6·647 ± 0·013 | 6·596 ± 0·007 | 6·707 ± 0·009 | 6·773 ± 0·008 | 0·111 ± 0·002 | 0·177 ± 0·001 |
| α-Chlorbuttersäure: Norm. | 6·811 ± 0·007 | 6·775 ± 0·018 | 6·907 ± 0·016 | 6·980 ± 0·018 | 0·132 ± 0·002 | 0·205 ± 0·002 |
| α-Chlorbuttersäure: Iso | 6·766 ± 0·004 | 6·749 ± 0·004 | 6·876 ± 0·002 | 6·934 ± 0·007 | 0·127 ± 0·003 | 0·185 ± 0·003 |
| β-Chlorbuttersäure: Norm. | 6·697 ± 0·008 | 6·660 ± 0·013 | 6·774 ± 0·013 | 6·840 ± 0·017 | 0·114 ± 0·000 | 0·180 ± 0·005 |
| β-Chlorbuttersäure: Iso | 6·710 ± 0·011 | 6·691 ± 0·014 | 6·809 ± 0·014 | 6·861 ± 0·014 | 0·118 ± 0·003 | 0·170 ± 0·003 |
| γ-Chlorbuttersäure: Norm. | 6·557 ± 0·012 | 6·518 ± 0·020 | 6·630 ± 0·021 | 6·684 ± 0·021 | 0·112 ± 0·002 | 0·166 ± 0·006 |
| γ-Chlorbuttersäure: Iso | 6·552 ± 0·006 | 6·532 ± 0·008 | 6·645 ± 0·006 | 6·698 ± 0·007 | 0·113 ± 0·002 | 0·166 ± 0·002 |

normalen und Isoester sind nur verschieden, wenn das Chlor in der α-Stellung sitzt.

Bei den normalen Estern der Chlorpropionsäuren wurden nur Untersuchungen über die *Na*-Linie (Tabelle 19) ausgeführt. Die Bindungsrefraktion des Chlors wird hier, wenn die Werte der Methylester nicht berücksichtigt werden, für die α-Chlorpropionsäureester 6·698 ± 0·007 und für die β-Chlorpropionsäureester 6·603 ± 0·010. Es besteht also ein deutlicher Unterschied. Von einem Gang innerhalb jeder homologen Reihe wie bei den Spaltungsenergien, kann man kaum sprechen.

Brühl[1]) hat behauptet und Leithe[2]) nachher bestätigt, dass durch die Anhäufung mehrerer Chloratome an einem Kohlenstoffatom die Atomrefraktion des Chlors erhöht werde. Dasselbe Verhältnis herrscht bei den Estern der drei Chloressigsäuren. Leider liegen nur unvollständige Untersuchungen der *D*-Linie vor. Man findet, dass die Bindungsrefraktion mit der Zahl der Chloratome wächst, und dass der Unterschied zwischen den di- und trichlorsubstituierten Estern minimal ist.

## III. Diskussion der erhaltenen Resultate.

Gemeinsam für die Spaltungsenergie, die Bindungsrefraktion und die Bindungsdispersion des Chlors ist, dass jede Konstante einen Wert hat, der abhängig ist von der Stellung des Chlors im Molekül. Für diese Tatsache kann man wenigstens eine qualitative Begründung geben.

Die meisten organischen Moleküle haben bis zu einem gewissen Grad einen

[1]) Brühl, Z. physik. Chem. **7** (1891) 176.
[2]) Leithe, Z. Elektrochem. **37** (1931) 623.

polaren Charakter, weil die elektrischen Ladungen ungleichförmig verteilt sind. Experimentell bestimmt man diese Polarität durch die Messung des molekularen Dipolmomentes. Die Feldwirkung zwischen den polaren Gruppen soll sich natürlich thermochemisch zu erkennen geben, also in der Spaltungsenergie, aber auch refraktometrisch, indem die Molrefraktion ein Mass ist nicht nur für die Deformierbarkeit der Elektronenhülle im Felde der elektrischen Wellen, sondern auch für die polarisierende Wirkung der Nachbaratome. Diese gegenseitige Einwirkung muss natürlich mit vergrösserter Entfernung zwischen den polaren Gruppen abnehmen, und geraten sie in der Kette in eine genügend grosse Entfernung voneinander, so muss, bei gerader oder zickzackförmiger Kette, die Wirkung ganz aufhören. Man kann so weit gehen, zu behaupten, dass die Wirkung eines Substituenten hauptsächlich auf seine nächste Nachbarschaft beschränkt bleibt. Ein schönes Beispiel dafür ist unter anderen die Dissoziationskonstante der chlorsubstituierten Buttersäuren.

Von meinem hier vorgelegten Material scheint die Wirkung am grössten in der $\alpha$-Stellung zu sein und sich bis zur $\gamma$-Stellung wahrnehmbar zu machen. Thermochemisch geht dies daraus hervor, dass der Unterschied in der Spaltungsenergie des Chlors in der $\alpha$- und $\beta$-Stellung gross, aber in der $\beta$- und $\gamma$-Stellung klein ist, und refraktometrisch daraus, dass die Bindungsdispersion der $(C-Cl)$-Bindung in der $\beta$- und $\gamma$-Stellung beinahe gleich und in der $\alpha$-Stellung sehr viel grösser ist. Für die Bindungsrefraktionen dagegen liegt ein konstanter Gang mit wachsender Entfernung zwischen der Chlor- und Carboxylgruppe vor.

Die aus Eisenlohrs Atomrefraktionen berechneten Bindungsrefraktionen und Bindungsdispersionen der $(C-Cl)$-Bindung haben für die verschiedenen Linien folgende Werte:

| | | |
|---|---|---|
| die $D$-Linie | 6·572 | |
| „ $H_\alpha$-Linie | 6·536 | $H_{\beta-\alpha} = 0·117$ |
| „ $H_\beta$-Linie | 6·653 | $H_{\gamma-\alpha} = 0·182$ |
| „ $H_\gamma$-Linie | 6·718 | |

Die Refraktionen sind dieselben, die ich bei den $\gamma$-chlorsubstituierten Verbindungen (Tabelle 5) fand, während die Dispersionen etwas grösser sind.

Dies sollte bedeuten, dass die Wirkung aufhört, wenn das Chlor in der $\gamma$-Stellung sitzt.

Larsson und Adell[1]) haben die Einwirkung der Halogen- und Oxygruppen in verschiedener Stellung zu der Carboxylgruppe auf die Aktivitätsfunktion $\varphi$ untersucht. $\varphi$ ist als $(K_a/K_c)$ definiert, wo $K_a$ die thermodynamische Dissoziationskonstante und $K_c$ die Konzentrations-Dissoziationskonstante ist. Sie fanden, dass bei $\gamma$-Oxysäuren der Abstand zwischen der Oxygruppe und der Carboxylgruppe zu gross ist, als dass die Oxygruppe einen merkbaren Einfluss auf die Aktivitätsfunktion $\varphi$ haben könnte, aber dass bei den $\beta$-substituierten Säuren eine deutliche Wirkung sowohl der Halogen- als auch der Oxygruppe vorhanden ist. Dies stimmt also mit den von mir gefundenen Resultaten überein.

Den Gang innerhalb der verschiedenen homologen Reihen zu erklären, scheint ein wenig schwieriger zu sein. Eine Erklärung für ihn kann man vielleicht auch hier mit Hilfe der Dipoltheorie finden. Die Momente des Wassers und der symmetrischen Äther einer homologen Reihe lassen sich durch ein winkelförmiges Molekül erklären, und die Abnahme des Momentes müsste durch eine Veränderung dieses Winkels an dem Sauerstoffatom bedingt sein. Mit wachsender Zahl der Alkylgruppen wird der Winkel vergrössert, und dadurch werden die grösseren Gruppen aufeinander stärker abstossend wirken. Dieselben Verhältnisse liegen bei den Estern vor, wo die Alkoholgruppe mittels eines Äther-Sauerstoffes an dem übrigen Molekül gebunden ist. Mit wachsender Zahl der Alkoholgruppen wird durch die Winkeländerung die Wirkung zwischen dem Chlor und dem Alkyl geändert und die Spaltungsenergie erhält dadurch einen Gang. Wenn dies nicht durch eine Wirkung zwischen Chlor und Alkyl zu erklären ist, kann man sich die Wirkung indirekt durch die Carbonylgruppe vorstellen. Dass diese letztere keine direkte Einwirkung hat, geht daraus hervor, dass keine Anomalie bei den unsubstituierten Estern vorliegt.

Sind mehrere Dipolgruppen an demselben Kohlenstoffatom, wie bei den di- und trichlorsubstituierten Säuren und Estern, vorhanden, so scheint es, nach den Spaltungsenergien und den Bindungsrefraktionen der $(C-Cl)$-Bindung zu urteilen, als ob die Einwirkung nicht additiv ist. Dies geht auch mit aller Deutlichkeit aus den Arbeiten von Larsson[2]) hervor. Man muss sich, um diese Tatsache erklären

[1]) Larsson und Adell, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 352, 381; **157** (1931) 342. Larsson, Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 53; **166** (1933) 241. [2]) Larsson, Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 241.

zu können, vorstellen, dass die polaren Gruppen durch ihre Symmetrieanordnung ihre Wirkungen gegenseitig kompensieren. Mit wachsender Symmetrie, also in der Reihe $CH_2ClCOOH$, $CHCl_2COOH$ und $CCl_3COOH$, nimmt die Wirkung zwischen den polaren Chlor- und Carboxylgruppen ab; die Spaltungsenergien der $(C-Cl)$-Bindungen werden bei den di- und trichlorsubstituierten Verbindungen beinahe gleich, und gleichzeitig verschwindet der Gang innerhalb der beiden homologen Reihen.

Es wäre natürlich von grossem Wert gewesen, wenn thermochemische und refraktometrische Untersuchungen über Verbindungen mit einer anderen Gruppe als dem Chlor, z. B. Brom oder Hydroxyl, vorgelegen hätten. Desgleichen wäre eine kombinierte Messung von Dipolmomenten und Verbrennungswärmen von grossem Interesse.

Man kann sich nun fragen, ob der innerhalb der homologen Reihen in den thermochemischen, aber nicht in den refraktometrischen Konstanten vorliegende Gang, vielleicht von der Berechnungsweise oder von falschen Verbrennungswärmen verursacht sein könne. Betreffs der Berechnungsweise, so habe ich zwar die Spaltungsenergie der $(C-H)$-Bindung aus der Literatur entnommen, ein falscher Wert dieser Spaltungsenergie kann aber keinen Gang der Spaltungsenergie der $(C-Cl)$-Bindung verursachen, sondern nur ihren Wert um einen bestimmten Betrag innerhalb jeder homologen Reihe verschieben. Von anderen aus der Literatur entnommenen Daten sind es nur Fehler in $q_H$, $q_{H_2O}$, $q_{HCl}$ und $q_{Cl}$, die auf die Spaltungsenergie der $(C-Cl)$-Bindung einwirken, aber keiner von diesen möglichen Fehlern kann einen Gang verursachen.

Die Wahl der Vergleichstemperatur kann vielleicht die Ursache des Ganges sein. Wenn man aber bei der Berechnung der Spaltungsenergie der $(C-Cl)$-Bindung den Wert der Verbrennungswärme der gasförmigen Substanz bei dem Siedepunkt oder bei Zimmertemperatur anwendet, so bleibt doch der Gang erhalten.

Falsche Verbrennungswärmen kann man aus verschiedenen Gründen erhalten. Ein ganz besonderes Gewicht muss man auf die Reinheit der Substanzen legen. Jede Substanz wurde so lange (vier- bis sechsmal) destilliert, bis weder die Verbrennungswärme, noch die Dichte, der Brechungsindex oder die Chloranalyse durch weitere Destillation geändert wurde. Doch liegt natürlich immer die Gefahr vor, dass ein Ester von seinen Isomeren verunreinigt ist, da Isomeren meistens durch Destillation schwer zu trennen sind. Es wäre aber recht eigen-

tümlich, wenn die Verunreinigungen immer in solchen Mengen vorlägen, dass sie einen Gang verursachten.

Die Natur dieser Substanzen kann manchmal Schwierigkeiten bei den Bestimmungen der Verbrennungswärmen hervorrufen, da besonders ihre Flüchtigkeit Komplikationen bewirkt. Bei der Verbrennung der niedrigeren Ester, die die flüchtigsten sind, würde man eine zu geringe Verbrennungswärme und damit eine zu hohe Spaltungsenergie erhalten. Dies könnte den Gang, den ich gefunden habe, bewirken. Die flüchtigsten Ester aber sind die unsubstituierten, und hier hat die Flüchtigkeit keine Anomalie hervorgerufen. Übrigens konnte der Nachteil der Flüchtigkeit dadurch beseitigt werden, dass ich entweder über den Verbrennungstiegel ein Cellophanhäutchen gespannt oder die Substanz in einem Glaskügelchen verbrannt habe.

Ferner könnte der Verbrennungsmechanismus selbst natürlich Fehler verursachen, aber da alle untersuchten Substanzen leicht verbrannt sind, dürften hierbei keine Fehlerquellen vorliegen. Es ist ganz vereinzelt vorgekommen, dass nach einer Verbrennung Chlorgeruch sich bemerkbar machte, oder Russ vorlag. Dann wurde die Verbrennung verworfen.

Auch nicht in der Methodik selbst („die Quarzwollemethode") dürften Fehlerquellen vorhanden sein, denn, wie später nachgewiesen wird (Abt. II: 4 des experimentellen Teiles), habe ich dieselbe Verbrennungswärme für Paraffin, sowohl mit als auch ohne Quarzwolle in der Bombe, erhalten.

Ich habe sowohl bei der Berechnung der Spaltungsenergie als auch der refraktometrischen Konstanten stillschweigend angenommen, dass die Konstanten jeder anderen Bindung konstant sind. Den gesamten konstitutiven Einfluss habe ich also der $(C{-}Cl)$-Bindung zugeschrieben. Man kann ja mit der Verbrennungswärme und der Molrefraktion nur die Energie und die Polarisierbarkeit des ganzen Moleküls berechnen. Man kann ebenso gut annehmen, dass die $(C{-}H)$- und $(C{=}O)$-Bindungen die konstitutiven sind. Was man indessen sicher feststellen kann, ist, dass das Konstitutive erst dann in das Molekül hineinkommt, wenn Chlor in dem Molekül substituiert ist, und gerade aus diesem Grunde habe ich den konstitutiven Einfluss der $(C{-}Cl)$-Bindung zugeschrieben.

Die Veränderlichkeit der Spaltungsenergien der $(C{-}H)$- und $(C{=}O)$-Bindungen ist aus dem Raman-Spektrum gezeigt worden. Der Raman-Effekt liefert ja die Möglichkeit, die Eigenschwingungen

bestimmter Atomgruppen im Molekül und ihre Abhängigkeit von konstitutiven Einflüssen festzustellen.

Für die Ester der Ameisensäure, der Essigsäure, der Chlorameisensäure und der drei Chloressigsäuren liegen RAMAN-Spektren vor. Leider ist es aber gewöhnlich nur das Verhalten der zur Carbonylgruppe gehörigen Frequenz, das zur näheren Diskussion herangezogen wird. Das Konstitutive der Carbonylfrequenz 1660 $cm^{-1}$ geht daraus hervor, dass diese mit zunehmender Substitution in der $\alpha$-Stellung zur Carbonylgruppe für die negativen Substituenten höher, dagegen für die positiven Substituenten kleiner wird[1]).

Die charakteristischen Frequenzen der $(C=O)$- und $(C-Cl)$-Bindungen in der Reihe der Chlorameisensäureester haben im allgemeinen eine konstante Lage[2]).

Die Verbindungen, die mich besonders interessieren, sind die drei Chloressigsäuren und deren Ester. HUA-CHIH CHENG[3]) diskutiert die auf die Carbonylfrequenz ausgeübten Einflüsse seitens der anderen im Molekül befindlichen Gruppen. Er zeigt unter anderem, dass die Carbonylfrequenzen sämtlicher Isopropylester unter dem für die normalen Ester gültigen Wert liegen. Erkennt man aber die Differenz an, die zwischen den normalen und Isoestern vorhanden ist, muss man auch den Gang anerkennen, welcher für die Äthyl-, Propyl- und Butylester der Monochloressigsäure vorliegt. Dieser Gang entspricht demjenigen, den ich für die Spaltungsenergie der $(C-Cl)$-Bindung gefunden habe.

Für die Ester der Di- und Trichloressigsäuren war der fallende Gang verschwunden und vielleicht in einen steigenden übergegangen. Das schien auch der Fall bei den Carbonylfrequenzen zu sein.

Die Spaltungsenergien der $(C-Cl)$-Bindung der Ester der Di- und Trichloressigsäuren waren fast gleich, während die Carbonylfrequenzen deutlich ungleich waren. Dieser Unterschied kann dadurch erklärt werden, dass die eventuelle Erhöhung der Spaltungsenergie der $(C=O)$-Bindung durch die Erniedrigung der Spaltungsenergie der $(C-Cl)$-Bindung ausgeglichen wurde.

Eine Frequenz, die HUA-CHIH CHENG nicht erklären kann, wurde bei allen drei Chloressigsäureestern wiedergefunden, nämlich die bei

[1]) KOHLRAUSCH, KÖPPL und PONGRATZ, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 242; **22** (1933) 359. CHENG, HUA-CHIH, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 293. [2]) KOHLRAUSCH und PONGRATZ, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 373. [3]) CHENG, HUA-CHIH, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 293.

420 cm⁻¹. Diese zeigt einen sehr deutlichen fallenden Gang innerhalb der Reihe der Monochloressigsäureester, während sie bei den anderen Estern mehr konstant ist.

Von grossem Wert wäre natürlich, wenn HUA-CHIH CHENGS Arbeit so weit ausgedehnt würde, dass sie auch die chlorsubstituierten Propion- und Buttersäuren umfasste. Dann hätte man grössere Aussicht gehabt, das Konstitutive der $(C—Cl)$- und $(C=O)$-Bindungen untersuchen zu können, um die Spaltungsenergien dieser Bindungen zu berechnen.

## Experimenteller Teil.

### I. Historisches.

Die Verbrennungswärmebestimmungen von halogenierten Verbindungen bieten grosse Schwierigkeiten. Es kommt eigentlich nur bei fluorhaltigen Substanzen vor, dass die Verbrennung unter gewöhnlichen Umständen das Halogen in einer einzigen bestimmten Form gibt. Zwischen dem Halogen, dem Sauerstoff und dem Wasser bildet sich ein Gleichgewichtszustand, bei dem gleichzeitig Halogenwasserstoff, Wasser, freies Halogen und freier Sauerstoff entsteht. Daher ist es nötig, durch eine zweite Bestimmung die Menge des freien Halogens unter den Verbrennungsprodukten zu ermitteln und diese Menge in Rechnung zu ziehen. Aber diese Bestimmung ist sehr schwierig, da z. B. Chlor langsam mit dem Wasser weiter reagiert, so dass die nach einiger Zeit vollendete Bestimmung kein Bild von den Verhältnissen im Augenblicke der Verbrennung gibt.

Die grössten Schwierigkeiten dürften bei chlorierten und bromierten Verbindungen vorliegen. Um sämtliches Chlor in Chlorwasserstoff zu verwandeln, brachten BERTHELOT und MATIGNON[1]) in die Bombe eine wässerige Lösung von arseniger Säure, die das Chlor vollständig in Chlorwasserstoff überführen sollte. Dass dies nicht der Fall ist, werde ich hier zeigen.

POPOFF und SCHIROKICH[2]) haben sich in der letzten Zeit mit dem Problem der Verbrennung chlor- und bromhaltiger Substanzen beschäftigt. Sie empfehlen zwei Wege, um das Chlor vollständig zu reduzieren. Sie schlagen vor, entweder den Campherzusatz zu vergrössern, oder die Einwirkung des Chlors auf die arsenige Säure zu beschleunigen. Die Hilfssubstanzmenge ist indessen, wie SMITH und

---

[1]) BERTHELOT und MATIGNON, Ann. Chim. Physique [6] **23** (1891) 507.

[2]) POPOFF und SCHIROKICH, Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 183.

Verfasser[1]) schon gezeigt haben, annähernd ohne Einfluss sowohl auf die durch arsenige Säure reduzierte Chlormenge, als auch auf die Chlormenge in der Gasphase. POPOFF und SCHIROKICH wählen, wie auch SMITH und Verfasser, den zweiten Weg.

Einen möglichst schnellen Verlauf der Reaktion zwischen dem gasförmigen Chlor und der arsenigen Säure erreichten sie dadurch, dass sie die Bombe während des Versuches rotieren liessen. Natürlich wurde die Bombe nur während eines Teiles der Hauptperiode und im Laufe der ganzen Endperiode des Versuches gedreht. Sie arbeiteten adiabatisch und mussten für die Reibungswärme korrigieren. Der Wasserwert ihres Apparates war 7524 cal gross, weshalb die Temperatursteigerung sich nur auf 0·6° bis 0·7° belief. Trotz dieser kleinen, mit einem BECKMANN-Thermometer gemessenen Temperatursteigerung gibt, nach den vorgenommenen Bestimmungen zu urteilen, die Methode zuverlässige Resultate. Durch die Drehungsanordnung der Bombe wird die Apparatur ein wenig verwickelt, und die Bestimmungen werden erschwert, weil die Umlaufszeit der Bombe konstant gehalten werden muss. Sie verwendeten für die Chlorreduktion 30 bis 40 $cm^3$ $As_2O_3$-Lösung von geeigneter Konzentration. Diese grosse Menge $As_2O_3$-Lösung kann vielleicht mit einer sich drehenden Bombe zweckmässig sein; bei Versuchen mit einer stillstehenden Bombe ist sie aber zu gross, denn man kann nicht sicher sein, dass eine so grosse Flüssigkeitsmenge die richtige Endtemperatur in genügend kurzer Zeit annimmt. Übrigens ist es in dem letzten Falle auch unnötig, weil es hauptsächlich nur die Oberflächenschicht ist, die das Chlor reduziert.

## II. Die Verbrennungsmethodik.

### 1. Die Apparatur und die Arbeitsweise.

Als Calorimeter wurde DICKINSONS Modell nach BERNER modifiziert verwandt. Bei konstanter Temperatur in dem Arbeitszimmer (18·5° oder 20·0°) und mit konstanter Rührgeschwindigkeit (230 Umdrehungen/Min.) steigt die Manteltemperatur während einer Verbrennung durchschnittlich um 0·02° an. Zwei verschiedene Bomben habe ich benutzt. Die eine wurde von Hugershoff geliefert, mit Silber—Silberbromid überzogen, die andere von Peters, mit Platin überzogen. Über dem Verbrennungstiegel war ein gewölbter Schirm aus Platinblech nach KOHEN[2]) befestigt. Alle Substanzeinwägungen wurden auf

[1]) SMITH und SCHJÅNBERG, Svensk kem. T. **43** (1931) 219. [2]) KOHEN, Chem.-Ztg. **47** (1923) 184.

$^1/_{20}$ mg genau vorgenommen. Die Temperatursteigerung (etwa 1·7°) habe ich mit einem guten BECKMANN-Thermometer gemessen. Die Teilung der Skala war in 0·01°, so dass man mit einer guten Lupe bei guter Beleuchtung und einiger Übung bis auf 0·0005° schätzen konnte. Zur Zündung wurde ein Baumwollefaden und ein Platindraht, der hinreichend dünn war, um für 0·1 cal durchzuschmelzen, verwendet.

Bei den Substanzen mit nicht allzu hohem Dampfdruck (Siedepunkt grösser als 110° bis 120°) habe ich zur Verhinderung von Verdampfung ein Stück Cellophan über den Tiegel gespannt. Der Baumwollefaden, der durch ein kleines Loch in das Cellophan gesteckt wird, darf nicht in die Substanz-Paraffinmischung eintauchen, denn dann würde die flüchtige Flüssigkeit durch den Faden aufgesaugt werden und von diesem verdampfen. Die Berührung zwischen dem Faden und der Flüssigkeit wird durch ein kleines Stück Cellophan vermittelt. Bei flüchtigeren Substanzen, z. B. Methyl- und Äthylpropionat, habe ich ein Glaskügelchen mit ganz kurzem Hals, sehr dünner Wand und flachem Boden bis zu etwa drei Viertel gefüllt. Auf den Hals des Kügelchens wird Paraffinöl getropft und der Zündfaden auf das Kügelchen gelegt. Dabei dringt etwas Paraffinöl in den Hals hinein und schützt gegen Verdampfung. Bei der Verbrennung schmilzt das Kügelchen zu kleinen Glasperlen zusammen, und die Substanz verbrennt zusammen mit dem Paraffinöl ohne Russbildung. Die Verbrennung darf nicht bis zur Explosion fortschreiten, denn dann erhält man immer reichlich Russ in der Bombe. Dies traf trotz aller Vorsicht sehr oft ein, und die Verbrennung war umsonst. Die Methode ist von VERKADE und COOPS[1]) ausgearbeitet worden. Die bei einer Verbrennung von chlorhaltigen Substanzen in einer Platinbombe gebildeten Chloride von Gold (von den Lötstellen) und Platin bestimmte ich quantitativ durch Ausfällen derselben als Metalle. Ich nahm an, dass in der Lösung das Gold und das Platin als $HAuCl_{4_{aq}}$ bzw. $H_2PtCl_{6_{aq}}$ vorliegen. Die Korrektionen für deren Bildung werden dann 38·4 bzw. 84·6 cal/mgAtom.

Beim Arbeiten mit chlorhaltigen Substanzen kommt noch eine Korrektion hinzu, nämlich die Wärmetönung, welche entsteht, wenn die Substanz mit der Hilfssubstanz zusammengemischt wird. Diese Wärmetönung ist in jedem Falle sehr klein, aber doch voll merkbar.

---

[1]) VERKADE und COOPS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45** (1926) 545.

Um sie zu bestimmen, habe ich ein Calorimeter von einfachster Art angewandt. Es besteht aus einem DEWAR-Gefäss, in welches zwei voneinander durch Kork isolierte Becher gestellt sind. In dem innersten Becher, der mit einem Deckel versehen ist, befindet sich ein grosses Reagenzglas, in welchem die Mischungswärme gemessen wird. Die Temperaturänderung (etwa 1°) wird mit einem BECKMANN-Thermometer bestimmt, und den Wasserwert habe ich sowohl empirisch wie additiv festgestellt. Die bei der Bestimmung der Mischungswärme angewendeten Substanzmengen waren etwa 10 bis 25mal so gross wie die bei den Verbrennungen eingewogenen Mengen. Alle Mischungswärmen zwischen dem Paraffinöl und den Substanzen sind kleiner als oder gleich 1 cal gewesen. Wird Campher als Hilfssubstanz angewandt, so kann die Korrektion, wie z. B. bei Monochloressigsäure, zehnmal so gross sein.

Als Bildungswärme der verdünnten Salpetersäure (die Menge kolorimetrisch mit Diphenylamin bestimmt)[1]) wird 14·8 cal/milliäquiv. gewählt und als Wärmetönung für die Reaktion, wenn 1 Milliäquiv. Chlor in wässeriger Lösung durch $As_2O_3$ zu $HCl_{aq}$ reduziert wird, wird 19·6 cal angewandt.

Der Wasserwert ist mit genau (über konz. $H_2SO_4$ in Vakuum) getrockneter Benzoesäure (6324 cal/g) bestimmt und ab und zu mit Salicylsäure (5242 cal/g) kontrolliert worden. Jedesmal habe ich volle Übereinstimmung zwischen den mit den verschiedenen Standardsubstanzen erhaltenen Wasserwerten gehabt. Die Benzoesäure stammte von Schering-Kahlbaum mit Kontrolle von VERKADE. Als Hilfssubstanz habe ich ausser in zwei Fällen Paraffinöl mit einer Verbrennungswärme von etwa 11000 cal/g angewandt. Der Wärmeaustausch wurde nach ROTH berechnet. Die Verbrennungswärme ist eine Funktion der verwendeten Substanzmenge, der Wassermenge in der Bombe und ihres Volumens. WASHBURN[2]) hat eine Gleichung aufgestellt, mit der man die erhaltene Verbrennungswärme auf einen Standardzustand korrigieren kann. Der Standardzustand, den er sich denkt, ist folgender:

$$C_nH_mO_{p\ \text{f oder fl, 1 Atm.}} + [(n + (m - 2p)/4)]O_{2\ \text{g, 1 Atm.}} = CO_{2\ \text{g, 1 Atm.}} + (m/2)H_2O_{\text{fl, 1 Atm.}};$$

Für sauerstoffreiche Verbindungen können sich die Fehler bis auf 1% belaufen.

---

[1]) SMITH, Svensk kem. T. **45** (1933) 110. [2]) WASHBURN, Bur. Stand. J. Res. **10** (1933) 525.

Da indessen für die Umrechnung auf diesen Standardzustand für die von mir verbrannten Substanzen kein genügendes Versuchsmaterial vorlag, habe ich die von WASHBURN angegebenen Werte für $x$, $h$, $\Delta p$ usw. verwendet. Es zeigt sich dann, dass die Fehler, mit welchen die Verbrennungswärmen behaftet werden, wenn diese Umrechnung nicht gemacht wird, kleiner werden als die reinen Versuchsfehler, weshalb ich diese Korrektion vernachlässigte.

2. Verbrennungen in der Silber—Silberbromid-Bombe[1]).

Die Silber—Silberbromid-Bekleidung der Bombe nach ROTH ist für das Arbeiten mit chlorierten Substanzen nicht geeignet. Diese Bekleidung wird auch bei sehr starker Bromierung vom Chlor angegriffen, was sich dadurch zeigt, dass man bei der Verbrennung immer einen Chlorverlust von mehreren Prozenten erhält. Als Versuchskörper wurde Glycerinmonochlorhydrin (eine Mischung von etwa 10 % $\beta$- und 90 % $\alpha$-Chlorhydrin) gewählt. Als Hilfssubstanz wurde flüssiges Paraffin (Verbrennungswärme 11030 cal/g) angewandt, und die Arbeitsweise war im übrigen die von BERTHELOT und MATIGNON[2]) angegebene. Tabelle 7 enthält einige erhaltene Resultate. In der Reihe unter der Bezeichnung „Korr. in cal" findet man die Summe der Bildungswärme der Salpetersäure, der Verbrennungswärme des für die Zündung notwendigen Baumwollzwirnes und der Reduktionswärme des Chlors durch $As_2O_3$ zu $HCl_{aq}$.

Tabelle 7.

| Menge Substanz in g | Menge Paraffin in g | $T_2 - T_1$ in Grad | Milliäquiv. $Cl_2$ reduz. | Korr. in cal | Chlorverlust Milliäquiv. | Verbrennungswärme in cal g |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·9452 | 0·1963 | 1·9347 | 1·07 | 35·0 | 0·55 | 3659·3 |
| 0·9218 | 0·1757 | 1·8231 | 1·13 | 34·4 | 0·52 | 3645·3 |
| 0·9833 | 0·1866 | 1·9421 | 1·10 | 34·7 | 0·47 | 3648·6 |

Wasserwert 2925 cal.

Woher kommt der Chlorverlust? Man kann sich einerseits denken, dass die Bromierung des Silbers mangelhaft ist, so dass eine freie Silberfläche entsteht, was zur Folge hat, dass ein Teil des Chlors hier gebunden wird, andererseits, dass ein Teil des Chlors sich in der Gasphase als Chlor, Chlorwasserstoff oder eventuell in einer anderen

[1]) Zusammen mit SMITH. [2]) BERTHELOT und MATIGNON, Ann. Chim. Physique [6] 23 (1891) 507.

Form befindet. Eine dritte Möglichkeit ist die, dass das Chlor durch die Silberbromidschicht hindurchdringt und mit dem Silber reagiert. Vergleicht man die bei diesen Versuchen erhaltene spezifische Gangänderung mit der bei den Wasserwertbestimmungen erhaltenen, so findet man, dass sie hier etwa 15 % kleiner ist, woraus man schliessen kann, dass eine Reaktion während der Nachperiode stattgefunden hat. Es ist eventuell eine langsame Reaktion zwischen dem Chlor und der $As_2O_3$-Lösung, die eingetreten ist.

Um die Oberfläche der $As_2O_3$-Lösung zu vergrössern, wurde in die Bombe ein bromiertes Silbernetz eingesetzt. Dieses wurde mit $As_2O_3$-Lösung durchtränkt. Die Chlorverluste, ebenso wie die Verbrennungswärme, wurden hierdurch wesentlich grösser (Tabelle 8).

Tabelle 8.

| Menge Substanz in g | Menge Paraffin in g | $T_2-T_1$ in Grad | Milliäquiv. $Cl_2$ reduz. | Korr. in cal | Chlorverlust Milliäquiv. | Verbrennungswärme in cal/g |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·9348 | 0·1807 | 1·8878 | 0·50 | 22·4 | 3·55 | 3759·0 |
| 0·8777 | 0·1695 | 1·7664 | 0·36 | 19·3 | 2·66 | 3742·6 |

Wasserwert 2929 cal

Die Bombe und das Netz wurden dadurch neubromiert, dass ein Tiegel mit Brom und Bromwasserstoffsäure in der Bombe angebracht wurde. Der Deckel der Bombe wurde aufgeschraubt, und das Ganze stand während 36 Stunden geschlossen. Trotz dieser neuen und langen Bromierung erhielt man einen Chlorverlust von 0·98 Milliäquiv. (Tabelle 9).

Tabelle 9.

| Menge Substanz in g | Menge Paraffin in g | $T_2-T_1$ in Grad | Milläquiv. $Cl_2$ reduz. | Korr. in cal | Chlorverlust Milliäquiv. | Verbrennungswärme in cal/g |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·8971 | 0·1650 | 1·7689 | 0·97 | 31·7 | 0·98 | 3711·3 |

Das Netz wurde noch einmal bromiert, diesmal bei 100°. Es nahm im Gewichte nicht weniger als 20 g zu. Die Bromierung war so kräftig, dass das Netz Neigung zur Brüchigkeit zeigte. Man kann also trotz der äusseren Bromidschicht mit der Bromierung fortfahren, so lange wie das Netz freies Silber enthält, und es ist folglich anzunehmen, dass auch das bei der Verbrennung gebildete Chlor die Bromidschicht durchdringt. Der Verlust war nach dieser kräftigen Bromierung noch deutlich (Tabelle 10).

Tabelle 10.

| Menge Substanz in g | Menge Paraffin in g | $T_2 - T_1$ in Grad | Milliäquiv. $Cl_2$ reduz. | Korr. in cal | Chlor-verlust Milliäquiv. | Verbrennungs-wärme in cal/g |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·8648 | 0·1667 | 1·7198 | 0·75 | 26·9 | 0·23 | 3667·5 |
| 0·8876 | 0·1663 | 1·7535 | 0·88 | 29·9 | 0·27 | 3686·1 |

Man könnte sich ja denken, dass die erhaltenen Chlorverluste darauf beruhen, dass ein Teil des Chlors sich in der Gasphase befindet. Dass dies nicht der Fall ist, geht aus der Tabelle 11 hervor. Die Bombe wurde hier nach 30 Minuten geöffnet.

Tabelle 11.

| Substanzmenge Milliäquiv. | Wiedergefundene Chlormenge in der Bombenflüssigkeit Milliäquiv. | Wiedergefundene Chlormenge in der Gasphase Milliäquiv. | Chlorverlust Milliäquiv. |
|---|---|---|---|
| 8·92 | 8·27 | 0·03 | 0·62 |
| 8·17 | 7·51 | 0·03 | 0·63 |
| 8·86 | 8·11 | 0·04 | 0·71 |

Wurde die Bombe dagegen schon 7 Minuten nach der Zündung geöffnet, waren die Chlorverluste erheblich geringer (Tabelle 12).

Tabelle 12.

| Substanzmenge Milliäquiv. | Wiedergefundene Chlormenge in der Bombenflüssigkeit Milliäquiv. | Wiedergefundene Chlormenge in der Gasphase Milliäquiv. | Chlorverlust Milliäquiv. |
|---|---|---|---|
| 8·23 | 6·68 | 1·16 | 0·39 |
| 8·98 | 7·48 | 1·25 | 0·25 |

Hieraus geht hervor, dass das Chlor, das bei der 7. Minute sich in der Gasphase befindet, zu einem grossen Teil mit dem Silber reagiert.

In der Tabelle 13 sind die Mittelwerte der Verbrennungswärmen und Chlorverluste zusammengestellt. Ausserdem enthält sie eine Kolonne mit den Verbrennungswärmen, die man erhält, wenn man annimmt, dass das verloren gegangene Chlor sich mit dem Silber verbunden hat und hierfür korrigiert. Die Reaktion $Ag + Cl = AgCl$ ist von einer Wärmetönung von 30 cal/Mol[1]) begleitet.

---

[1]) Landolt-Börnstein, Hw. II. Berlin 1923.

Tabelle 13.

| Tab.-Nr. | Verbrennungswärme (unkorrigiert) cal/g | Chlorverlust Milliäquiv. | Verbrennungswärme (korrigiert) cal/g |
|---|---|---|---|
| 22 | 3651·1 ± 3·9 | 0·51 ± 0·02 | 3634·8 ± 3·9 |
| 23 | 3750·8 ± 8·2 | 3·55 und 2·66 | 3648·3 ± 3·3 |
| 24 | 3711·3 | 0·98 | 3678·5 |
| 25 | 3676·8 ± 9·3 | 0·25 | 3668·3 |

Die zwei letzten Werte in der Tabelle 13 sind zu hoch. Dies beruht darauf, dass der Isolierungslack im Bombendeckel durch die kräftige Bromierung beschädigt und dann bei der Verbrennung von dem Chlor angegriffen wurde. Die richtige Verbrennungswärme des Chlorhydringemisches ist 3635 cal/g.

Man kann aus diesen Versuchen den Schluss ziehen, dass eine Silber—Silberbromid-Bombe beim Arbeiten mit chlorierten Substanzen unbrauchbar ist.

Vielleicht wäre eine Bombe mit Silberapparatur, die elektrolytisch sorgfältig mit Chlorsilber überzogen wäre, besser. Popoff und Schirokich[1]) haben eine solche verwendet.

Auch eine Chromnickelstahlbombe ist nicht geeignet, denn die Platinbombe, die ich zuerst anwandte, hatte Elektroden aus Chromnickelstahl, und bei jeder Verbrennung von chlorhaltigen Substanzen wurden nicht unwesentliche Mengen Eisen und Nickel gelöst. Die Eisenbestimmung wurde nach Lunges kolorimetrischer Methode gemacht. Bei drei verschiedenen Verbrennungen erhielt ich 13·4, 13·4 und 12·0 mg Eisen. Eine jodometrische Bestimmung nach Mohr ergab 14·0 mg. Nimmt man an, dass das Eisen als 3-wertiges Chlorid vorliegt, wird dennoch nicht weniger als 0·72 Milliäquiv. Chlor von dem Eisen gebunden, was eine Wärmeentwicklung von 23 cal bewirkt ($Fe + 3/2\, Cl_2 = FeCl_3 + 96$ kcal)[2]).

Die Nickelbestimmung wurde nach Tschugaeff-Brunck ausgeführt. Bei zwei Verbrennungen wurden 12·0 und 13·4 mg Nickel vom Chlor gelöst. Nach der Reaktion

$$Ni + Cl_2 = NiCl_2 + 74{\cdot}5 \text{ kcal}^{2)}$$

bedeutet dies eine Wärmeentwicklung von 16·4 cal.

Eine quantitative Bestimmung von Chrom wurde nicht ausgeführt. Mit einer Chromschmelze wurde qualitativ festgestellt,

[1]) Popoff und Schirokich, Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 185.
[2]) Landolt-Börnstein, Hw. II. Berlin 1923.

dass die gelöste Chrommenge viel kleiner als die Eisen- und Nickelmenge war.

Die Korrektion für die Bildungswärmen der Eisen- und Nickelchloride betrug also 1% der Verbrennungswärme der Substanz. Um diesem zu entgehen, wurden alle Metallteile, die mit den Verbrennungsgasen in Berührung kamen, durch Platin ersetzt, und alle Lötungen wurden mit Gold ausgeführt. Auch Platin und Gold wurden gelöst, jedoch in viel kleineren Mengen. Durch den Ersatz des Chromnickelstahls durch Platin war die Chlormenge in der Gasphase 5 Minuten nach der Zündung von 11% auf 20% gewachsen. Dies kam natürlich daher, dass das vorher von den Metallen gebundene Chlor jetzt zum grössten Teil im freien Zustand vorlag. Nur eine Platinauskleidung blieb also als verwendbar übrig.

### 3. Verbrennungen in der Platinbombe nach Berthelot-Matignon.

Beim Arbeiten nach Berthelot-Matignon habe ich immer Chlor in den Verbrennungsgasen nachweisen können. Um eine voll definierbare Verbrennungswärme zu erhalten, muss man für dies Chlor korrigieren. Wie die Analyse der in der Gasphase befindlichen Verbrennungsprodukte und wie die Berechnung der Verbrennungswärme ausgeführt wird, ist in einer früheren Abhandlung mitgeteilt worden[1]). Ich will hier nur einige Einzelheiten für zwei von Berthelot verbrannte Substanzen mitteilen, nämlich für die Mono- und Trichloressigsäuren. Ausserdem habe ich dieselbe Untersuchung mit Dichloressigsäure ausgeführt.

Die Arsentrioxydlösung habe ich von 0·07 norm. nach Berthelot auf 0·35 norm. erhöht. Hierdurch wurde der Prozentgehalt an Chlor in der Gasphase 7 Minuten nach der Zündung ungefähr auf die Hälfte herabgesetzt[2]). Die Verbrennungen sind mit 96% Sauerstoff und unter denselben Bedingungen wie diejenigen von Berthelot[3]) ausgeführt worden (dieselbe Substanzmenge, dieselbe Temperaturerhöhung usw.). In der Tabelle 14 sind die in der Gasphase gefundenen Mengen von Nitrosylchlorid, Chlor und Chlorwasserstoff sowohl in Milliäquivalenten als auch in Prozenten der eingeführten Substanzmenge berechnet. Die eingewogenen Substanzmengen bei der Bestimmung der Gasphasekorrektionen sind natürlich dieselben wie die

[1]) Smith und Schjånberg, Svensk kem. T. **43** (1931) 213. [2]) Loc. cit., S. 219. [3]) Berthelot, Ann. Chim. Physique [6] **28** (1893) 565.

Tabelle 14.

| Substanz | Nr. | $n$ | $cm^3$ $As_2O_3$ | Zeit in Min. | $NOCl$ Milliäquivalent | $NOCl$ % | $Cl_2$ Milliäquivalent | $Cl_2$ % | $HCl$ Milliäquivalent | $HCl$ % | Korr. cal/g |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Monochloressigsäure | | 5 | 10 | 7 | 0·196 ± 0·003 | 1·8 | 1·87 ± 0·03 | 17·4 | 0·02 ± 0·02 | 0·2 | 12·5 ± 0·5 |
| | | 2 | 10 | 9 | 0·159 ± 0·005 | 1·5 | 1·56 ± 0·03 | 14·6 | 0·01 ± 0·01 | 0·1 | 10·2 ± 0·5 |
| | | 1 | 10 | 20 | 0·080 | 0·7 | 0·18 | 1·7 | — | — | 1·8 |
| | | 1 | 10 | 30 | 0·050 | 0·8 | 0·00 | — | — | — | 0·6 |
| | | 1 | 15 | 7 | 0·190 | 1·8 | 1·58 | 14·8 | — | — | 10·6 |
| | | 1 | 15 | 9 | 0·154 | 1·4 | 0·88 | 8·2 | — | — | 6·6 |
| | | 1 | 15 | 15 | 0·072 | 0·7 | 0·285 | 2·7 | — | — | 2·4 |
| | | 1 | 15 | 20 | 0·034 | 0·3 | 0·038 | 0·4 | — | — | 0·6 |
| Dichloressigsäure | I | 3 | 15 | 7 | 0·195 ± 0·005 | 1·8 | 1·30 ± 0·12 | 12·1 | — | — | 13·3 ± 1·2 |
| | II | 4 | 15 | 7 | 0·203 ± 0·004 | 1·9 | 1·87 ± 0·16 | 17·3 | — | — | 18·1 ± 1·3 |
| | III | 3 | 15 | 7 | 0·192 ± 0·006 | 1·2 | 3·84 ± 0·07 | 23·7 | 0·06 ± 0·03 | 0·4 | 22·8 ± 1·0 |
| | IV | 3 | 20 | 7 | 0·215 ± 0·010 | 1·0 | 6·82 ± 0·08 | 31·8 | 0·16 ± 0·05 | 0·8 | 30·0 ± 1·2 |
| Trichloressigsäure | I | 2 | 30 | 7 | 0·145 ± 0·008 | 1·4 | 0·73 ± 0·03 | 7·2 | — | — | 10·4 ± 0·7 |
| | II | 2 | 35 | 7 | 0·049 ± 0·005 | 0·8 | 0·26 ± 0·04 | 4·3 | — | — | 6·1 ± 0·9 |
| | III | 2 | 20 | 7 | 0·193 ± 0·008 | 2·0 | 1·51 ± 0·14 | 15·8 | — | — | 19·8 ± 1·7 |

Tabelle 15.

| Substanz | Zeit Min. | Nr. | $n$ | Menge Substanz in g | Menge Hilfssubstanz in g | $cm^3$ $As_2O_3$ | $\Delta T^{\circ}$ | Milliäquivalent $Cl_2$ reduz. | Korr. cal/g | Verbrennungswärme cal/g |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Monochloressigsäure | 5 | | 7 | 1·01 | 0·50[1] | 10 | 2·11 | 1·58 | 32 | 1817·0 ± 1·3 |
| | 5 | | 4 | 1·01 | 0·50[1] | 15 | 2·11 | 1·55 | 33 | 1820·9 ± 1·9 |
| | 7 | | 7 | 1·01 | 0·50[1] | 10 | 2·11 | 1·97 | 33 | 1820·7 ± 0·7 |
| | 7 | | 4 | 1·01 | 0·50[1] | 15 | 2·11 | 2·21 | 34 | 1825·9 ± 2·8 |
| Dichloressigsäure | 7 | I | 3 | 0·68 | 0·52[2] | 10 | 2·13 | 2·41 | 25 | 1136·1 ± 0·3 |
| | 7 | III | 3 | 1·03 | 0·48[2] | 10 | 2·11 | 2·62 | 30 | 1126·0 ± 0·4 |
| | 7 | IV | 3 | 1·37 | 0·44[2] | 10 | 2·10 | 3·13 | 26 | 1121·3 ± 2·1 |
| Trichloressigsäure | 7 | I | 4 | 0·55 | 0·63[1] | 10 | 2·03 | 2·64 | 18 | 703·5 ± 1·5 |
| | 7 | II | 3 | 0·33 | 0·54[1] | 10 | 1·70 | 1·44 | 17 | 705·3 ± 6·2 |
| | 7 | III | 2 | 0·52 | 0·44[1] | 10 | 1·45 | 2·80 | 17 | 684·2 ± 3·1 |

[1] Campher. [2] Paraffin.

bei der Bestimmung der Verbrennungswärmen. Die Nummern in der Tabelle weisen auf die Nummern in der Tabelle 15 der Verbrennungswärmen hin. Die Zeit ist in Minuten nach der Zündung berechnet. $n$ bedeutet die Anzahl Bestimmungen. Die Korrektionen sind positiv und auf Gramm Substanz berechnet. Ausserdem ist die in die Bombe einpipettierte Menge $As_2O_3$-Lösung angeführt. Die angeführten Analysenresultate sind Mittelwerte für die Bombe[1]).

Für die Monochloressigsäure kann man die Konzentrationen gut graphisch als Funktion der Zeit darstellen. Die Konzentrationen bei der 5. Minute können extrapoliert werden, wobei man erhält mit

10 cm³ $As_2O_3$: 0·240 Milliäquiv. $NOCl$, 2·08 Milliäquiv. $Cl_2$, 0·03 Milliäquiv. $HCl$;

15 cm³ $As_2O_3$: 0·234 Milliäquiv. $NOCl$, 1·95 Milliäquiv. $Cl_2$.

Die Korrektionen waren 14·3 bzw. 13·1 cal/g.

Für die Monochloressigsäure liegen Verbrennungswärmen für eine Hauptperiode von sowohl 5 als 7 Minuten berechnet vor. In der Reihe mit der Bezeichnung „Korr. cal" sind die Verbrennungswärmen des Fadens, die Zündungswärme, die Bildungswärmen der Salpetersäure, der gebildeten Gold- und Platinverbindungen und die Mischungswärme der Säure in die Hilfssubstanz zusammengefasst. $n$ = Anzahl Bestimmungen und $\Delta T$ = Temperatursteigerung.

Die Tabelle 16 enthält die mit den Gasphasekorrektionen korrigierten Verbrennungswärmen.

Tabelle 16.

| Substanz | Nr. | Unkorr. Verbrennungswärme in cal/g | Gasphasekorr. in cal/g | Korr. Verbrennungswärme in cal/g |
|---|---|---|---|---|
| Monochloressigsäure | | 1817·0 | 14·3 | 1831·3 |
| | | 1820·7 | 12·5 | 1833·2 |
| | | 1820·9 | 13·1 | 1834·0 |
| | | 1825·9 | 10·6 | 1836·5 |
| | | | Mittelwert: | 1833·3 ± 0·6 (0·3‰) |
| Dichloressigsäure | I | 1136·1 | 13·3 | 1149·4 |
| | III | 1126·0 | 22·8 | 1148·8 |
| | IV | 1121·3 | 30·0 | 1151·3 |
| | | | Mittelwert: | 1149·8 ± 0·8 (0·7‰) |
| Trichloressigsäure | I | 703·5 | 10·4 | 713·9 |
| | II | 705·3 | 6·1 | 711·4 |
| | III | 684·2 | 19·8 | 704·0 |

[1]) Smith und Schjånberg, Svensk kem. T. **43** (1931) 217.

Die richtigen Verbrennungswärmen (Tabelle 19) sind jeweils 1839, 1149 und 718 cal/g. Dass der Unterschied zwischen den für die Trichloressigsäure erhaltenen Verbrennungswärmen so gross ist, beruht vermutlich darauf, dass die Mischungswärme des Camphers in der Säure schwer und also unsicher zu bestimmen ist.

Man kann folglich die Verbrennungswärme nach Berthelot-Matignon bestimmen, aber muss in jedem Falle für das in der Gasphase befindliche Chlor korrigieren. Dies haben Berthelot und Matignon nicht getan, und da meine Bestimmungen unter denselben Bedingungen wie die ihrigen ausgeführt worden sind, so ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass die ganze Chlormenge der Substanz bei ihnen am Ende der Hauptperiode als Chlorwasserstoff vorgelegen hätte. Dass dies auch nicht der Fall war, lassen ihre im Verhältnis zu den meinigen zu kleinen Verbrennungswärmen vermuten.

4. Verbrennungen mit Quarzwolle in der Platinbombe.

Die ungenügende Reduktion des Chlors durch die arsenige Säure beruhte auf der kleinen Berührungsfläche zwischen den Verbrennungsgasen und der Reduktionslösung. Um diese Fläche zu vergrössern, wurden verschiedene Materialien geprüft, die in die Bombe eingesetzt wurden. Man musste gleichzeitig von diesen Materialien fordern, dass sie thermochemisch indifferent waren. Das vorher erwähnte bromierte Silberblech war unbrauchbar, ebenso Glaswolle und Netze von Platin. Dagegen zeigte es sich, dass Quarzwolle sehr geeignet war. Es ist mir gelungen, Schlingen aus diesem Material von etwa 0·01 mm im Durchmesser und einer Länge bis $^1/_2$ m zu erhalten. 4 bis 5 g wurden bei jeder Verbrennung angewandt. Von den 20 cm$^3$ Lösung, die immer einpipettiert wurden, blieben ungefähr 10 cm$^3$ in der Quarzwolle. Es ist ziemlich sicher, dass mit feuchter Quarzwolle in der Bombe ausser einer Beschleunigung der Chlorreduktion auch eine katalytische Erscheinung oder eine Gleichgewichtsverschiebung stattfindet, was schon in einer früheren Abhandlung mitgeteilt worden ist[1]).

Wenn Quarzwolle in der Bombe anwesend ist, sollte man einen höheren Wasserwert erwarten. Dies ist indessen nicht der Fall. Der Wasserwert wird mit ihr immer 0·09 % kleiner. Die spezifische Gangänderung wird ganz unbedeutend grösser. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich in einer veränderten Wärmeleitung zu suchen. Arbeitet

[1]) Smith und Schjånberg, Svensk kem. T. **43** (1931) 217.

man indessen auf dieselbe Weise bei der Eichung und bei der Bestimmung der Verbrennungswärme, so wird man befriedigende Resultate erhalten. Ich habe, um diese Sache zu untersuchen, Paraffinöl mit und ohne Quarzwolle verbrannt (Tabelle 17 und 18).

Tabelle 17. (Mit Quarzwolle.)

| Menge Substanz in g | Korr. cal | $\Delta T°$ | Verbrennungswärme cal/g | Mittelwert cal/g |
|---|---|---|---|---|
| 0·47715 | 10·2 | 1·6873 | 10991·1 | |
| 0·47425 | 9·6 | 1·6788 | 11003·7 | |
| 0·47380 | 9·4 | 1·6772 | 11004·0 | |
| 0·47990 | 9·4 | 1·6993 | 11007·7 | |
| 0·48330 | 9·9 | 1·7096 | 10995·4 | |
| 0·47645 | 9·2 | 1·6865 | 11004·1 | 11001 ± 3 |

Wasserwert 3114·2 cal. Spezifische Gangänderung 0·00099 ± 0·00001.

Tabelle 18. (Ohne Quarzwolle.)

| Menge Substanz in g | Korr. cal | $\Delta T°$ | Verbrennungswärme cal/g | Mittelwert cal/g |
|---|---|---|---|---|
| 0·49165 | 9·5 | 1·7366 | 10990·5 | |
| 0·47955 | 9·5 | 1·6955 | 11000·7 | |
| 0·48565 | 9·5 | 1·7154 | 10990·2 | |
| 0·48575 | 9·5 | 1·7189 | 11010·4 | |
| 0·47720 | 9·4 | 1·6887 | 11010·7 | |
| 0·48510 | 9·2 | 1·7158 | 11005·8 | 11001 ± 4 |

Wasserwert 3117·0 cal. Spezifische Gangänderung 0·00097 ± 0·00001.

Wie ersichtlich, erhält man genau dasselbe Ergebnis mit oder ohne Quarzwolle. Man kann also sagen, dass bei nicht chlorierten Substanzen diese neue Methode ganz befriedigend ist. Alles spricht dafür, dass es sich so auch bei chlorhaltigen Verbindungen verhält. So erhält man im grossen und ganzen dieselbe Verbrennungswärme sowohl nach der Quarzwollemethode wie nach Berthelot-Matignon bestimmt, vorausgesetzt, dass man im letzten Fall für die in der Gasphase befindliche Chlormenge korrigiert. Weiter bleibt die Verbrennungswärme unabhängig von den bei der Verbrennung verwendeten Substanzmengen, und nach jeder Verbrennung findet man die in die Bombe eingeführte Chlormenge wieder.

Es ist bei der Quarzwollemethode zu beachten, dass der grösste Teil des entstehenden Chlorwasserstoffes in der wässerigen Lösung der arsenigen Säure gelöst wird, die an der Quarzwolle haftet. Es ist möglich, dass an verschiedenen Stellen verschieden konzentrierte Chlorwasserstofflösungen entstehen können. Dadurch besteht stets eine

Unsicherheit, ob die verwendete Korrektion für die Chlorreduktion (19·6 cal) immer die richtige ist, und ob der ideale Zustand, eine verdünnte *HCl*-Lösung, vorhanden ist. Da indessen gewöhnlich nur 5 bis 8 Milliäquiv. Chlor bei jeder Verbrennung in die Bombe eingeführt worden sind, und etwa 10 cm³ $As_2O_3$-Lösung an der Quarzwolle bleibt, dürfte diese Korrektion ziemlich sicher sein. Bei Verwendung der rotierenden Bombe ist diese Gefahr, fehlerhafte Korrektionen zu erhalten, vollständig eliminiert.

## III. Präparativer Teil.

Die Ester wurden, abgesehen von denen der $\gamma$-Chlorbuttersäure, nach den geläufigen Methoden dargestellt. Die Ausgangsmaterialien waren also Säure und Alkohol. Gewöhnlich esterifizierte ich $^1/_2$ Mol Säure mit Überschuss von Alkohol unter Einleitung von trockenem Chlorwasserstoff oder mit 15 bis 20 g konz. Schwefelsäure ($^1/_8$ Mol) unter gleichzeitiger Erwärmung. Die beiden Ausgangssubstanzen waren von der Firma Fraenkel & Landau in Berlin geliefert worden und wurden durch Destillation kontrolliert und gereinigt. Der Ester wurde von der sauren Lösung durch Ausschütteln mit Wasser getrennt, wonach die Säure durch Neutralisieren mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung und der Alkohol durch Waschen mit Wasser und gesättigter Chlorcalciumlösung entfernt wurden. Der Ester wurde dann mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und hiernach destilliert.

Die Ester der $\gamma$-Chlorbuttersäure wurden aus $\gamma$-Chlorbutyronitril und Alkohol mit Chlorwasserstoff als Katalysator dargestellt und wie oben gereinigt. Das $\gamma$-Chlorbutyronitril wurde nach Gabriel[1]) aus Trimethylenchlorobromid und alkoholischem Cyankalium dargestellt. Der Alkohol wurde aus dem Reaktionsgemisch im Wasserbade mit einem Vigreux-Aufsatz abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, die Ölschicht abgehoben und nach Trocknung mit Chlorcalcium im Vakuum destilliert ($Kp._{15} = 84°$).

Das Trimethylenchlorobromid war teils gekauft, teils von mir selbst aus Allylalkohol dargestellt worden. Der Allylalkohol wurde zuerst mit $PCl_3$ versetzt, wodurch sich Allylchlorid bildete[2]). Dieses wurde danach bei 20° bis 22° im Sonnenlicht mit Bromwasserstoff

---

[1]) Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. **23** (1890) 1771. [2]) Bancroft, J. Amer. chem. Soc. **41** (1919) 427.

gesättigt, wobei Trimethylenchlorobromid in 90%iger Ausbeute erhalten wurde[1]).

Die $\gamma$-Chlorbuttersäure selbst wurde aus $\gamma$-Chlorbutyronitril durch Hydrolyse mit konz. Salzsäure bei 100° unter Druck dargestellt[2]). Anstatt den Weg über das $\gamma$-Butyrolacton zu wählen, wie es CLOVES[1]) tat, habe ich die mit Äther extrahierte $\gamma$-Chlorbuttersäure direkt bei etwa 0·2 mm Druck (Kp. = 68°) destilliert. Die Säure wurde dann schon nach drei Destillationen rein erhalten. Beim Versuch, die Säure bei 12 mm Druck zu destillieren, schien es, als ob eine geringe Zersetzung eintrat.

Die Dichloressigsäure wurde nach PUCKER[3]) aus Chloralhydrat und Cyannatrium dargestellt.

Ein grosser Teil der in dieser Arbeit verwandten Verbindungen findet sich zwar nicht in der Literatur beschrieben, aber da ich es mehr auf die Reinheit der Substanzen als auf die Ausbeute angelegt habe, und da die Darstellungsmethoden die gewöhnlichen sind, halte ich, was das rein Synthetische betrifft, das schon Mitgeteilte für genügend.

Für die Bestimmung der Dichten der Substanzen habe ich ein Pyknometer (3·1314 g Wasser, 20°, in Luft) nach OSTWALD-SPRENGEL angewandt, doch mit der Veränderung, dass das eine Rohr zu einer Spitze ausgezogen war. Das Pyknometer wurde immer bis zu einer Marke an dem anderen kapillaren Rohr gefüllt. Mit diesem Pyknometer kann man bei meinen Bestimmungen als Fehlergrenze etwa eine Einheit in der vierten Dezimale setzen. Alle Wägungen sind auf den luftleeren Raum reduziert, und als Einheit wird die Dichte des Wassers bei 4° angewandt.

Die Brechungskoeffizienten sind teils mit einem ABBEschen Refraktometer (die $D$-Linie), teils mit einem PULFRICHschen Refraktometer (die $\alpha$-, $\beta$- und $\gamma$-Linien des Wasserstoffes) ermittelt worden. Die Dispersionsmessungen sind mit der Mikrometervorrichtung unternommen worden. Die Molekularrefraktionen sind nach der LORENZ-LORENTZschen Formel $R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$ berechnet worden. Die Fehler in der Dichte und in dem Brechungsindex wirken natürlich verschieden auf die Molekularrefraktion je nach dem Molekulargewicht. Die oben-

[1]) BRUYLANTS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28** (1909) 240. [2]) Liebigs Ann. Chem. **319** (1902) 360. [3]) PUCKER, J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 2251.

genannten Fehlergrenzen in der Dichte und in dem Brechungsindex verursachten für die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen einen Fehler von ±0·01 in der Molekularrefraktion.

## IV. Numerische Resultate.

### Die Verbrennungs-, Verdampfungs- und Bildungswärmen, die Dichten, die Brechungsindices und die Molrefraktionen.

In der Tabelle 19 befinden sich die Verbrennungswärmen in kcal/Mol ausgedrückt. Schoorls rationelle Atomgewichte sind verwendet. In dieselbe Tabelle sind ausserdem die Verdampfungswärmen, die Verbrennungswärmen der gasförmigen Substanzen und die aus diesen berechneten atomaren Bildungswärmen eingesetzt. Die Dichten, die Brechungsindices und die Molrefraktionen haben die allgemein üblichen Bezeichnungen.

Die mit einem Sternchen bezeichneten Verbindungen sind bisher nicht dargestellt worden. Sie sind sämtlich Flüssigkeiten mit schwach angenehmem oder gar keinem Geruch. Für die mit zwei Sternchen versehenen Verbindungen liegen in Beilstein[1]) Brechungsindicesbestimmungen der *Na*-Linie und der drei Wasserstofflinien und ausserdem Dichtebestimmungen vor. Für die übrigen gibt es in der Literatur keine vollständigen refraktometrischen Daten.

Zu einer schnelleren Orientierung hat jede Substanz eine Nummer.

---

[1]) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl., Bd. II. Berlin 1920 oder dessen erstes Ergänzungswerk, Berlin 1929.

Tabelle 19.

| Nr. | Substanz | Verbr.-Wärme in kcal/Mol | Verbr.-Wärme der gasf. Subst. | Verdampfungswärme[1] | Atomare Bildungswärme | $d_4^{20}$ | Brechungsindex (20°) | | | | Molrefraktion (20°) | | | | Nr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | $n_D$ | $n_\alpha$ | $n_\beta$ | $n_\gamma$ | $M_D$ | $M_\alpha$ | $M_\beta$ | $M_\gamma$ | |
| 1 | Essigsäure** | 208·5 | 214·3 | 5·8[2] | 731·7 | | | | | | | | | | 1 |
| 2 | Methylacetat** | 380·6[3] | 387,9 | 7·3[2] | 972·4 | | | | | | | | | | 2 |
| 3 | Äthylacetat** | 535·1[4] | 542·9 | 7·8[2] | 1231·7 | | | | | | | | | | 3 |
| 4 | Propylacetat** | 690·9 | 699·1 | 8·2[2] | 1489·8 | 0·8878 | 1·3842 | 1·38222 | 1·38878 | 1·39250 | 26·896 | 26·772 | 27·180 | 27·411 | 4 |
| 5 | Butylacetat | 846·7 | 855·3 | 8·6[2] | 1747·9 | — | 1·3938 | | | | | | | | 5 |
| 6 | Isopropylacetat | 688·2 | 696·0 | 7·8 | 1492·9 | — | 1·3778 | | | | | | | | 6 |
| 7 | Isobutylacetat** | 844·7 | 853·1 | 8·4[2] | 1750·1 | — | 1·3902 | | | | | | | | 7 |
| 8 | Isoamylacetat** | 1000·4 | 1009·4 | 9·0[2] | 2008·1 | 0·8726 | 1·4007 | 1·39836 | 1·40528 | 1·40919 | 36·204 | 36·017 | 36·568 | 36·879 | 8 |
| 9 | Monochloressigsäure | 173·7 | — | fest | | | | | | | | | | | 9 |
| 10 | Methylmonochloracetat** | 346·8 | 355·5 | 8·7 | 953·4 | 1·2340 | 1·4220 | 1·41940 | 1·42698 | 1·43094 | 22·344 | 22·223 | 22·574 | 22·757 | 10 |
| 11 | Äthylmonochloracetat** | 499·5 | 508·5 | 9·0 | 1214·7 | | | | | | | | | | 11 |
| 12 | Propylmonochloracetat** | 658·0 | 667·4 | 9·4 | 1470·1 | 1·1033 | 1·4261 | — | — | — | 31·714 | | | | 12 |
| 13 | Butylmonochloracetat | 813·7 | 823·6 | 9·9 | 1728·2 | 1·0704 | 1·4301 | — | — | — | 36·341 | | | | 13 |
| 14 | Isopropylmonochloracetat | 653·1 | 662·2 | 9·1 | 1475·3 | 1·0888 | 1·4192 | — | — | — | 31·680 | | | | 14 |
| 15 | Isobutylmonochloracetat | 812·4 | 821·9 | 9·5 | 1729·9 | 1·0612 | 1·4255 | — | — | — | 36·312 | | | | 15 |
| 16 | Isoamylmonochloracetat | 969·7 | 979·7 | 10·0 | 1986·4 | 1·0434 | 1·4321 | — | — | — | 40·916 | | | | 16 |
| 17 | Allylmonochloracetat | 622·2 | — | — | — | 1·1522 | 1·4471 | | | | | | | | 17 |
| 18 | Monochloracetamid | 248·8 | | | | | | | | | | | | | 18 |
| 19 | Dichloressigsäure | 148·1 | 158·3 | 10·2[5] | 648·9 | | | | | | | | | | 19 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | Methyldichloracetat | 313·5 | 322·5 | 9·0 | 935·0 | | | | | | | | | | 20 |
| 21 | Äthyldichlor-acetat** | 472·2 | 481·4 | 9·2 | 1190·4 | | | | | | | | | | 21 |
| 22 | Propyldichloracetat | 628·9 | 638·4 | 9·5 | 1447·7 | 1·2240 | 1·4398 | — | — | — | 36·801 | | | | 22 |
| 23 | Butyldichloracetat | 783·7 | 793·6 | 9·9 | 1706·8 | 1·1820 | 1·4420 | — | — | — | 41·412 | | | | 23 |
| 24 | Isopropyldichlor-acetat* | 624·6 | 634·0 | 9·4 | 1452·1 | 1·2053 | 1·4328 | — | — | — | 36·855 | | | | 24 |
| 25 | Isobutyldichlor-acetat | 782·6 | 792·4 | 9·8 | 1708·0 | 1·1719 | 1·4382 | — | — | — | 41·458 | | | | 25 |
| 26 | Isoamyldichlor-acetat* | 939·7 | 950·0 | 10·3 | 1964·7 | | | | | | | | | | 26 |
| 27 | Allyldichloracetat | 592·4 | — | — | — | 1·2726 | 1·4580 | | | | | | | | 27 |
| 28 | Trichloressigsäure | 117·3 | — | fest | | | | | | | | | | | 28 |
| 29 | Methyltrichlor-acetat | 289·4 | 298·5 | 9·1 | 907·6 | 1·4874 | 1·4572 | — | — | — | 32·495 | | | | 29 |
| 30 | Äthyltrichlor-acetat** | 447·3 | 456·8 | 9·5 | 1163·6 | | | | | | | | | | 30 |
| 31 | Propyltrichlor-acetat | 601·4 | 611·3 | 9·9 | 1423·4 | 1·3221 | 1·4501 | — | — | — | 41·767 | | | | 31 |
| 32 | Butyltrichlor-acetat* | 755·6 | 765·8 | 10·2 | 1683·2 | 1·2778 | 1·4525 | — | — | — | 46·375 | | | | 32 |
| 33 | Isopropyltrichlor-acetat* | 595·6 | 605·1 | 9·5 | 1429·6 | — | 1·4428 | | | | | | | | 33 |
| 34 | Isobutyltrichlor-acetat | 753·8 | 763·8 | 10·0 | 1685·2 | 1·2636 | 1·4483 | — | — | — | 46·520 | | | | 34 |
| 35 | Isoamyltrichlor-acetat | 909·3 | 919·9 | 10·6 | 1943·4 | 1·2314 | 1·4521 | — | — | — | 51·157 | | | | 35 |

[1]) Die Verdampfungswärmen sind, wo Fussnoten fehlen, mit der Troutonschen Konstante 21·6 berechnet. Diese Konstante wurde als Mittelwert aus den bekannten Verdampfungswärmen einiger Ester erhalten. [2]) Brown, J. chem. Soc. London **83** (1903) 987. [3]) Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen. 5. Aufl. Erg.-Bd. I. S. 876. Berlin 1927. [4]) Guinchant, C. R. Acad. Sci. Paris **122** (1896) 943. (Von Swietoslawski korrigiert. Vgl. seine Thermochemie S. 152.) [5]) Luginin, Ann. Chim. Physique [7] **27** (1902) 121.

Tabelle 19 (Fortsetzung).

| Nr. | Substanz | Verbr.-Wärme in kcal/Mol | Verbr.-Wärme der gasf. Subst. | Verdampfungswärme[1]) | Atomare Bildungswärme | $d_4^{20}$ | Brechungsindex (20°) | | | | Molrefraktion (20°) | | | | Nr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | $n_D$ | $n_\alpha$ | $n_\beta$ | $n_\gamma$ | $M_D$ | $M_\alpha$ | $M_\beta$ | $M_\gamma$ | |
| 36 | Allyltrichloracetat | 561·4 | — | — | — | 1·3706 | 1·4669 | | | | | | | | 36 |
| 37 | Trichloracetamid | 186·2 | | | | | | | | | | | | | 37 |
| 38 | Propionsäure** | 365·2 | 374·7 | 9·5[2]) | 985·6 | 0·9930 | 1·3872 | 1·38453 | 1·39127 | 1·39497 | 17·564 | 17·456 | 17·728 | 17·876 | 38 |
| 39 | Methylpropionat** | 536·9 | 544·5 | 7·6[2]) | 1230·1 | 0·9148 | 1·3775 | 1·37516 | 1·38132 | 1·38482 | 22·168 | 22·046 | 22·368 | 22·551 | 39 |
| 40 | Äthylpropionat** | 690·3 | 698·3 | 8·0[2]) | 1490·6 | 0·8893 | 1·3847 | 1·38202 | 1·38854 | 1·39211 | 26·882 | 26·715 | 27·120 | 27·341 | 40 |
| 41 | Propylpropionat | 847·3 | 855·9 | 8·6[2]) | 1747·3 | 0·8808 | 1·3936 | 1·39099 | 1·39759 | 1·40132 | 31·501 | 31·315 | 31·784 | 32·047 | 41 |
| 42 | Butylpropionat | 1003·9 | 1012·9 | 9·0 | 2004·6 | 0·8754 | 1·4014 | 1·39897 | 1·40576 | 1·40960 | 36·144 | 35·950 | 36·490 | 36·794 | 42 |
| 43 | Isopropylpropionat | 844·0 | 852·3 | 8·3 | 1750·9 | 0·8660 | 1·3872 | 1·38451 | 1·39119 | 1·39480 | 31·576 | 31·381 | 31·865 | 32·125 | 43 |
| 44 | Isobutylpropionat | 1000·3 | 1009·2 | 8·9 | 2008·3 | 0·8687 | 1·3988 | 1·39596 | 1·40277 | 1·40666 | 36·214 | 35·986 | 36·532 | 36·843 | 44 |
| 45 | Isoamylpropionat | 1156·9 | 1166·2 | 9·3[2]) | 2265·6 | 0·8697 | 1·4069 | 1·40422 | 1·41115 | 1·41515 | 40·785 | 40·550 | 41·160 | 41·511 | 45 |
| 46 | α-Chlorpropionsäure | 332·9 | 343·4 | 10·5[3]) | 965·5 | 1·2585 | 1·4350 | — | — | — | 28·323 | | | | 46 |
| 47 | Methyl-α-chlorpropionat | 503·0 | 511·7 | 8·7 | 1212·5 | 1·1374 | 1·4182 | — | — | — | 27·156 | | | | 47 |
| 48 | Äthyl-α-chlorpropionat** | 654·2 | 663·2 | 9·0 | 1474·3 | 1·0793 | 1·4178 | — | — | — | 31·866 | | | | 48 |
| 49 | Propyl-α-chlorpropionat* | 812·7 | 822·1 | 9·4 | 1729·7 | 1·0478 | 1·4218 | — | — | — | 36·491 | | | | 49 |
| 50 | Butyl-α-chlorpropionat* | 969·6 | 979·5 | 9·9 | 1986·6 | 1·0253 | 1·4263 | — | — | — | 41·150 | | | | 50 |
| 51 | Isopropyl-α-chlorpropionat* | 804·1 | 813·3 | 9·2 | 1738·5 | 1·0315 | 1·4149 | 1·41200 | 1·41942 | 1·42356 | 36·540 | 36·315 | 36·890 | 37·209 | 51 |
| 52 | Isobutyl-α-chlorpropionat* | 962·2 | 971·9 | 9·7 | 1994·2 | 1·0175 | 1·4230 | 1·42005 | 1·42757 | 1·43198 | 41·185 | 40·934 | 41·574 | 41·947 | 52 |
| 53 | Isoamyl-α-chlorpropionat* | 1118·4 | 1128·6 | 10·2 | 2251·8 | 1·0050 | 1·4289 | 1·42592 | 1·43351 | 1·43794 | 45·800 | 45·521 | 46·229 | 46·640 | 53 |
| 54 | β-Chlorpropionsäure | 326·5 | | fest | | | | | | | | | | | 54 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 55 | Methyl-β-chlor-propionat | 501·4 | 510·5 | 9·1 | 1212·7 | 1·1634 | 1·4265 | — | — | — | 27·011 | | | | 55 |
| 56 | Äthyl-β-chlor-propionat** | 657·2 | 666·6 | 9·4 | 1470·9 | 1·1025 | 1·4269 | — | — | — | 31·724 | | | | 56 |
| 57 | Propyl-β-chlor-propionat | 815·8 | 825·6 | 9·8 | 1726·2 | 1·0656 | 1·4290 | — | — | — | 36·423 | | | | 57 |
| 58 | Butyl-β-chlor-propionat* | 972·8 | 983·0 | 10·2 | 1983·1 | 1·0394 | 1·4321 | — | — | — | 41·074 | | | | 58 |
| 59 | Isopropyl-β-chlor-propionat* | 811·6 | 821·1 | 9·5 | 1730·7 | 1·0503 | 1·4230 | 1·42001 | 1·42741 | 1·43163 | 36·502 | 36·275 | 36·834 | 37·150 | 59 |
| 60 | Isobutyl-β-chlor-propionat | 969·4 | 979·5 | 10·1 | 1986·6 | 1·0323 | 1·4295 | 1·42640 | 1·43391 | 1·43825 | 41·140 | 40·880 | 41·508 | 41·869 | 60 |
| 61 | Isoamyl-β-chlor-propionat | 1126·5 | 1137·1 | 10·6 | 2243·3 | 1·0171 | 1·4343 | 1·43119 | 1·43876 | 1·44314 | 45·752 | 45·466 | 46·160 | 46·561 | 61 |
| 62 | Buttersäure** | 521·6 [4] | 531·6 | 10·0 [2] | 1243·0 | 0·9587 [5] | 1·3979 [5] | 1·39578 [5] | 1·40280 [5] | 1·40691 [5] | 22·165 | 22·061 | 22·406 | 22·608 | 62 |
| 63 | Methylbutyrat** | 693·0 | 701·1 | 8·1 [2] | 1487·8 | 0.8973 | 1·3878 | 1·38537 | 1·39186 | 1·39540 | 26·833 | 26·682 | 27·081 | 27·298 | 63 |
| 64 | Äthylbutyrat** | 845·9 | 854·4 | 8·5 [2] | 1748·8 | 0·8788 | 1·3928 | 1·39038 | 1·39698 | 1·40069 | 31·515 | 31·343 | 31·813 | 32·076 | 64 |
| 65 | Propylbutyrat | 1001·9 | 1010·9 | 9·0 [2] | 2006·6 | 0·8730 | 1·4001 | 1·39795 | 1·40480 | 1·40874 | 36·140 | 35·968 | 36·514 | 36·827 | 65 |
| 66 | Butylbutyrat | 1157·8 | 1167·3 | 9·5 | 2264·5 | 0·8709 | 1·4075 | 1·40494 | 1·41189 | 1·41593 | 40·783 | 40·558 | 41·169 | 41·524 | 66 |
| 67 | Isopropylbutyrat | 1000·1 | 1008·8 | 8·7 | 2008·7 | 0·8588 | 1·3936 | 1·39108 | 1·39778 | 1·40161 | 36·209 | 36·002 | 36·549 | 36·860 | 67 |
| 68 | Isobutylbutyrat** | 1156·1 | 1165·4 | 9·3 [2] | 2266·4 | 0·8619 | 1·4032 | 1·40068 | 1·40755 | 1·41161 | 40·825 | 40·600 | 41·214 | 41·574 | 68 |
| 69 | Isoamylbutyrat | 1312·4 | 1322·2 | 9·8 | 2523·9 | 0·8651 | 1·4113 | 1·40875 | 1·41586 | 1·41996 | 45·417 | 45·170 | 45·860 | 46·256 | 69 |
| 70 | α-Chlorbuttersäure | 482·4 | 493·3 | 10·9 [3] | 1229·9 | 1·1796 | 1·4411 | 1·43836 | 1·44673 | 1·45135 | 27·433 | 27·284 | 27·737 | 27·985 | 70 |
| 71 | Methyl-α-chlor-butyrat | 646·2 | 655·4 | 9·2 | 1482·3 | 1·0952 | 1·4247 | 1·42178 | 1·42936 | 1·43361 | 31·857 | 31·665 | 32·162 | 32·440 | 71 |
| 72 | Äthyl-α-chlor-butyrat | 797·8 | 807·3 | 9·5 | 1744·5 | 1·0511 | 1·4248 | 1·42214 | 1·42978 | 1·43410 | 36·609 | 36·408 | 36·982 | 37·307 | 72 |

[1]) Die Verdampfungswärmen sind, wo Fussnoten fehlen, mit der TROUTONschen Konstante 21·6 berechnet. Diese Konstante wurde als Mittelwert aus den bekannten Verdampfungswärmen einiger Ester erhalten. [2]) BROWN, J. chem. Soc. London **83** (1903) 987. [3]) Mit der TROUTONschen Konstante 23 berechnet. Es ist dieselbe Konstante, die aus den bekannten Verdampfungswärmen der Propion- und Buttersäuren berechnet wird. [4]) VERKADE und COOPS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47** (1928) 608. [5]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physik.-chem. Tabellen. 5. Aufl. Hw. II. S. 975. Berlin 1923.

Tabelle 19 (Fortsetzung).

| Nr. | Substanz | Verbr.-Wärme in kcal/Mol | Verbr.-Wärme der gasf. Subst. | Verdampfungswärme [1] | Atomare Bildungswärme | $d_4^{20}$ | Brechungsindex (20°) | | | | Molrefraktion (20°) | | | | Nr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | $n_D$ | $n_\alpha$ | $n_\beta$ | $n_\gamma$ | $M_D$ | $M_\alpha$ | $M_\beta$ | $M_\gamma$ | |
| 73 | Propyl-$\alpha$-chlor-butyrat | 955·4 | 965·3 | 9·9 | 2000·8 | 1·0252 | 1·4274 | 1·42479 | 1·43249 | 1·43689 | 41·247 | 41·026 | 41·675 | 42·044 | 73 |
| 74 | Butyl-$\alpha$-chlor-butyrat* | 1111·7 | 1122·0 | 10·3 | 2258·4 | 1·0065 | 1·4307 | 1·42828 | 1·43593 | 1·44043 | 45·900 | 45·674 | 46·384 | 46·800 | 74 |
| 75 | Isopropyl-$\alpha$-chlor-butyrat* | 951·6 | 961·2 | 9·6 | 2004·9 | 1·0102 | 1·4206 | 1·41808 | 1·42557 | 1·42972 | 41·276 | 41·059 | 41·702 | 42·058 | 75 |
| 76 | Isobutyl-$\alpha$-chlor-butyrat* | 1110·1 | 1120·3 | 10·2 | 2260·1 | 0·9998 | 1·4272 | 1·42472 | 1·43236 | 1·43657 | 45·879 | 45·646 | 46·362 | 46·756 | 76 |
| 77 | Isoamyl-$\alpha$-chlor-butyrat* | 1266·9 | 1277·5 | 10·6 | 2517·2 | 0·9896 | 1·4320 | 1·42956 | 1·43724 | 1·44167 | 50·480 | 50·230 | 51·013 | 51·462 | 77 |
| 78 | $\beta$-Chlorbuttersäure | 486·9 | 497·9 | 11·0 [2] | 1225·3 | 1·1898 | 1·4421 | 1·43916 | 1·44728 | 1·45181 | 27·251 | 27·093 | 27·528 | 27·769 | 78 |
| 79 | Methyl-$\beta$-chlor-butyrat | 653·7 | 662·9 | 9·2 | 1474·6 | 1·0996 | 1·4258 | 1·42300 | 1·43058 | 1·43469 | 31·801 | 31·619 | 32·113 | 32·379 | 79 |
| 80 | Äthyl-$\beta$-chlor-butyrat** | 808·8 | 818·4 | 9·6 | 1733·4 | 1·0542 | 1·4247 | 1·42199 | 1·42938 | 1·43359 | 36·493 | 36·290 | 36·845 | 37·160 | 80 |
| 81 | Propyl-$\beta$-chlor-butyrat | 965·3 | 975·3 | 10·0 | 1990·8 | 1·0288 | 1·4279 | 1·42529 | 1·43278 | 1·43706 | 41·145 | 40·925 | 41·554 | 41·911 | 81 |
| 82 | Butyl-$\beta$-chlor-butyrat* | 1122·2 | 1132·6 | 10·4 | 2247·8 | 1·0098 | 1·4310 | 1·42853 | 1·43603 | 1·44033 | 45·777 | 45·548 | 46·243 | 46·638 | 82 |
| 83 | Isopropyl-$\beta$-chlor-butyrat* | 961·1 | 970·8 | 9·7 | 1995·3 | 1·0150 | 1·4220 | 1·41945 | 1·42686 | 1·43105 | 41·200 | 40·982 | 41·614 | 41·972 | 83 |

[1]) Die Verdampfungswärmen sind, wo Fussnoten fehlen, mit der TROUTONschen Konstante 21,6 berechnet. Diese Konstante wurde als Mittelwert aus den bekannten Verdampfungswärmen einiger Ester erhalten. [2]) Mit der TROUTONschen Konstante 23 berechnet. Es ist dieselbe Konstante, die aus den bekannten Verdampfungswärmen der Propion- und Buttersäuren berechnet wird.

### Tabelle 19 (Fortsetzung).

| Nr. | Substanz | Verbr.-Wärme in kcal/Mol | Verbr.-Wärme der gasf. Subst. | Verdampfungswärme [1] | Atomare Bildungswärme | $d_4^{20}$ | Brechungsindex (20°) $n_D$ | $n_\alpha$ | $n_\beta$ | $n_\gamma$ | Molrefraktion (20°) $M_D$ | $M$ | $M_\beta$ | $M_\gamma$ | Nr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 84 | Isobutyl-β-chlor-butyrat* | 1119·2 | 1129·4 | 10·2 | 2251·0 | 1·0037 | 1·4285 | 1·42594 | 1·43351 | 1·43771 | 45·821 | 45·583 | 46·290 | 46·679 | 84 |
| 85 | Isoamyl-β-chlor-butyrat* | 1276·4 | 1287·1 | 10·7 | 2507·6 | 0·9917 | 1·4327 | 1·43025 | 1·43788 | 1·44219 | 50·444 | 50·195 | 50·970 | 51·406 | 85 |
| 86 | γ-Chlorbuttersäure | 484·6 | 496·2 | 11·6 [2] | 1227·0 | 1·2236 | 1·4512 | 1·44858 | 1·45669 | 1·46127 | 26·970 | 26·834 | 27·253 | 27·489 | 86 |
| 87 | Methyl-γ-chlor-butyrat | 653·3 | 662·9 | 9·6 | 1474·6 | 1·1201 | 1·4325 | 1·42981 | 1·43732 | 1·44161 | 31·647 | 31·476 | 31·954 | 32·226 | 87 |
| 88 | Äthyl-γ-chlor-butyrat** | 808·6 | 818·5 | 9·9 | 1733·3 | 1·0729 | 1·4313 | 1·42853 | 1·43605 | 1·44028 | 36·344 | 36·140 | 36·693 | 37·002 | 88 |
| 89 | Propyl-γ-chlor-butyrat | 964·8 | 975·1 | 10·3 | 1991·0 | 1·0479 | 1·4352 | 1·43257 | 1·44017 | 1·44441 | 40·935 | 40·779 | 41·402 | 41·749 | 89 |
| 90 | Butyl-γ-chlor-butyrat* | 1120·6 | 1131·3 | 10·7 | 2249·1 | 1·0252 | 1·4372 | 1·43461 | 1·44229 | 1·44663 | 45·654 | 45·420 | 46·116 | 46·512 | 90 |
| 91 | Isopropyl-γ-chlor-butyrat* | 961·2 | 971·3 | 10·1 | 1994·8 | 1·0345 | 1·4294 | 1·42680 | 1·43437 | 1·43861 | 41·043 | 40·826 | 41·458 | 41·809 | 91 |
| 92 | Isobutyl-γ-chlor-butyrat* | 1117·4 | 1128·0 | 10·6 | 2252·4 | 1·0202 | 1·4350 | 1·43237 | 1·44002 | 1·44436 | 45·667 | 45·436 | 46·135 | 46·530 | 92 |
| 93 | Isoamyl-γ-chlor-butyrat* | 1273·4 | 1284·4 | 11·0 | 2510·3 | 1·0077 | 1·4391 | 1·43647 | 1·44423 | 1·44863 | 50·281 | 50·022 | 50·791 | 51·228 | 93 |

[1]) Die Verdampfungswärmen sind, wo Fussnoten fehlen, mit der TROUTONschen Konstante 21·6 berechnet. Diese Konstante wurde als Mittelwert aus den bekannten Verdampfungswärmen einiger Ester erhalten. [2]) Mit der TROUTONschen Konstante 23 berechnet. Es ist dieselbe Konstante, die aus den bekannten Verdampfungswärmen der Propion- und Buttersäuren berechnet wird.

Lund, Chemisches Institut der Universität.

# Zum Begriff des Normalaciditätspotentials.

Von

G. Schwarzenbach.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Zürich.)

(Eingegangen am 8. 12. 34.)

Es wird darauf hingewiesen, dass die Normalaciditätspotentiale, einem früheren Vorschlag des Verfassers entsprechend und entgegen einer Anregung von E. Wiberg, auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen werden sollten.

Die Dissoziationskonstanten sind zur Charakterisierung der Acidität einer Säure ungeeignete Grössen, sobald wir das Gebiet verdünnter wässeriger Lösungen verlassen und zu konzentrierten und schliesslich nichtwässerigen Lösungen übergehen, und zwar deshalb, weil sie von der Basizität des Lösungsmittels und seiner Aktivität abhängen.

J. N. Brönsted[1]) hat gezeigt, dass man die Säure-Basen-Gleichgewichte wie die Reduktions-Oxydations-Gleichgewichte behandeln muss, und machte dabei den Vorschlag, die Acidität einer Säure in Form der sogenannten Aciditätskonstanten[2]) zu messen, einer Grösse, welche von der Basizität des Lösungsmittels unabhängig ist.

Vor einigen Jahren habe ich ein anderes Mass für die Stärke einer Säure vorgeschlagen, nämlich das Normalaciditätspotential $\varepsilon_{ac}$[3]). Man gewinnt es, indem man den natürlichen Logarithmus der Aciditätskonstanten mit der Grösse $RT/F$ multipliziert. Gegenüber Brönsted war das natürlich keine neue Erkenntnis[4]), aber es schien mir konsequenter, die Säure-Basen-Gleichgewichte auch formal gleich zu behandeln wie die Redox-Gleichgewichte und neben die Gleichung von Peters:

$$\pi = \pi_{ox} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{(\mathrm{Ox})}{(\mathrm{Red})}$$

die Gleichung:

$$\varepsilon = \varepsilon_{ac} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{(\text{Säure})}{(\text{Base})} \quad ^{5})$$

---

[1]) Brönsted, J. N., Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42** (1923) 718. J. physic. Chem. **30** (1926) 777. Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 2049. Z. angew. Ch. **43** (1930) 229. Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 52. [2]) Siehe besonders Brönsted, J. N., J. physic. Chem. **30** (1926) 777. [3]) Schwarzenbach, G., Helv. chim. Acta **13** (1930) 874. [4]) Vgl. Brönsted, J. N., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 57. [5]) *R*, *T* und *F* haben die übliche Bedeutung. Die Worte (Säure) und (Base)

zu stellen. Ich machte dabei die Erfahrung, dass die BRÖNSTEDsche Aciditätslenre dadurch eher leichter verständlich wird. BRÖNSTEDS Aciditätskonstanten haben den Nachteil, dass sie zu viel an die alte Aciditätsauffassung erinnern und sehr leicht mit den Dissoziationskonstanten verwechselt werden, zumal sie mit ihnen für wässeriges Medium, nach ihrer Definition, zahlenmässig identisch werden. Die Verwechslungsmöglichkeit wird dadurch noch erhöht, dass in den bekannten Abhandlungen von L. MICHAELIS und M. MIZUTANI[2]) über die Acidität von Säuren in Alkohol und Wasser-Alkohol-Mischungen die gemessenen Aciditätskonstanten als Dissoziationskonstanten bezeichnet werden, obschon sie mit diesen für dieses Lösungsmittel auch zahlenmässig nicht mehr identisch sind[3]). Der Begriff Normalaciditätspotential würde den Unterschied klarer hervorheben.

In einem der letzten Hefte dieser Zeitschrift befürwortet E. WIBERG[4]) die Einführung der Normalaciditätspotentiale und damit der Spannungsreihe der Säuren und Basen aufs Neue. Seine Vorschläge sind identisch mit den meinigen und führen naturgemäss zu denselben Schlussfolgerungen. Die ausführlichen Darlegungen von E. WIBERG tragen vielleicht dazu bei, dass auch im deutschen Sprachgebiet die BRÖNSTEDsche Aciditätslehre allgemeiner Eingang findet als bisher. Dazu ist es aber notwendig, dass man sich schon jetzt im Bezugspunkt der Aciditätspotentiale einige. E. WIBERG schlägt als Bezugspunkt eine Wasserstoffelektrode in reinem Wasser vor, während ich die bekannte Normalwasserstoffelektrode wählte. Ich glaube wirklich, dass es naheliegender ist, für die Redoxpotentiale und die Aciditätspotentiale denselben Bezugspunkt zu wählen, obschon dieser nicht dem gefühlsmässigen, im Grunde ebenso willkürlichen Neutralpunkt des reinen Wassers entspricht. Auch ist die Normalwasserstoffelektrode eines der am besten ausgemessenen Einzelpotentiale, während die WIBERGsche Bezugselektrode nicht direkt gemessen, sondern ihr Potential aus Grössen berechnet werden muss, die eventuell später kleine Änderungen erfahren können.

---

bedeuten die Aktivitäten korrespondierender Säure und Base im Sinne von BRÖNSTED: wie etwa $NH_4'$ und $NH_3$, $HF$ und $F'$, $H_2PO_4'$ und $HPO_4''$. $\varepsilon$ bedeutet das Potential einer Wasserstoffelektrode gegenüber der Normalwasserstoffelektrode.

[1]) MICHAELIS, L. und MIZUTANI, M., Z. physik. Chem. (A) **116** (1925) 135. MIZUTANI, M., Z. physik. Chem. (A) **116** (1925) 350; **118** (1925) 327. [2]) Dabei sind sich die Autoren bewusst, dass sie nicht eigentliche Dissoziationskonstanten messen. [3]) WIBERG, E., Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 1.

Sollte E. Wiberg seine Bezugselektrode beibehalten, so muss ich mich dagegen wenden, dass er sein Aciditätsmass mit demselben Namen belegt wie ich das meinige. Ich habe bereits etwa 300 selbstgemessene Normalaciditätspotentiale veröffentlicht, die natürlich alle auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen worden sind[1]). E. Wiberg ist also in der Wahl seines Bezugspunktes nicht mehr frei, wenn er für sein Aciditätsmass nicht ein anderes Wort prägen will, und ich möchte ihn daher bitten, um Verwirrung zu vermeiden, sich auch bezüglich des Nullpunktes der Aciditätsskala meinem Vorschlag anzuschliessen.

---

[1]) Schwarzenbach, G., Helv. chim. Acta **15** (1932) 1468; **16** (1933) 522, 529; **17** (1934) 1168, 1183.

# Zum Begriff des Normalaciditätspotentials.

## (Notiz zu vorstehender Bemerkung von G. Schwarzenbach.)

Von

Egon Wiberg.

(Eingegangen am 18. 12. 34.)

Den Vorschlag von G. Schwarzenbach, die Aciditätspotentiale entsprechend den Reduktionspotentialen auf die Normalwasserstoffelektrode als Potentialnullpunkt zu beziehen, halte ich schon aus didaktischen Gründen für wenig glücklich.

Bei den Reduktionspotentialen rechtfertigt sich die Beibehaltung der Normalwasserstoffelektrode als Nullelektrode immerhin insofern, als ihr Wert offenbar dem absoluten Potentialnullpunkt recht nahe liegt[1]), so dass — abgesehen von Potentialwerten in der Nachbarschaft des Wasserstoffpotentials — das Potentialvorzeichen einer Elektrode ihrem Ladungssinn entspricht. Bei den Säure—Base-Systemen interessiert aber nicht der Ladungssinn einer eingebrachten Wasserstoffelektrode, sondern der saure oder basische Charakter betrachteter Lösungen. Damit ergibt sich der Neutralpunkt als naturgegebener Potentialnullpunkt. Durch die Wahl dieses Nullpunktes wird erreicht, dass allen sauren Systemen positive und allen basischen Systemen negative Werte des Aciditätspotentials zukommen, so dass die (ursprünglich nur zur quantitativen Charakterisierung der Acidität und Basizität bestimmten) Potentialgrössen zugleich an Stelle der $p_{H^+}$-Werte zur anschaulichen quantitativen Kennzeichnung der sauren oder basischen Natur wässeriger Lösungen verwendet werden können.

So gibt z. B. ein Potentialwert +0·15 Volt eine saure Lösung ($p_{H^+} = 4·43$), ein Potentialwert −0·15 Volt eine gleichstark basische Lösung ($p_{OH^-} = 4·43$) wieder. Nach G. Schwarzenbach entspricht der ersteren Lösung ein Aciditätspotential von −0·26, der letzteren

[1]) Soweit man die klassischen Methoden des Kapillarelektrometers und der Tropfelektrode als einwandfrei ansehen darf.

ein solches von —0·56 Volt. Hier lässt sich aus dem Vorzeichen und der Grösse der Werte nicht entnehmen, dass die eine Lösung sauer, die andere basisch ist und dass es sich um Lösungen von genau gleichstark saurer bzw. basischer Wirkung handelt.

Nicht berührt wird von dieser Erörterung die experimentelle Messung der Aciditätspotentiale. Hier bleibt es selbstverständlich ebenso unbenommen, die Normalwasserstoffelektrode als Bezugselektrode zu verwenden, wie man beispielsweise zur Messung absoluter Temperaturen das Celsiusthermometer benutzen kann.

# Zur Kenntnis der Diffusion von Kolloiden.

Von

R. O. Herzog.

(Eingegangen am 14. 1. 35.)

Bei lyophilen Solen überlagern sich Quellungsvorgänge, die eine „Pseudodiffusion“ bewirken können, der normalen Diffusion. Diese Störungsvorgänge vermögen die anomale Konzentrationsverteilung — soweit sie nicht durch Heterodispersität verursacht ist — verständlich zu machen.

Überschichtet man eine kolloide Lösung mit dem Lösungsmittel, so findet man, wie bei einer gewöhnlichen Lösung, nach einiger Zeit, dass das Kolloid in die überstehende Flüssigkeit eingedrungen ist. Es bestehen zwei Grenzfälle. Im ersten handelt es sich um echte Diffusion, die treibende Kraft ist der osmotische Druck der dispergierten Substanz, die Molekularbewegung der Teilchen. Der zweite Fall kann so dargestellt werden, dass man sagt: die Kolloidschicht verhält sich wie ein Gel und dieses dehnt sich, wenn es genügend elastisch ist, quellend, d. h. unter Aufnahme des freien Lösungsmittels über den verfügbaren, das ist von dem Lösungsmittel eingenommenen Raum aus. Auch in diesem Falle bildet die Molekularbewegung einen Teil der treibenden Kraft. Da die Teilchen aber in einem Gel nicht frei beweglich sind, sondern gewissermassen nur eine Rührbewegung am Platze ausführen können, ist der Mechanismus ein ganz anderer als bei einem Sol, das der echten Lösung gleicht; die Brownsche Bewegung der in der Struktur festgehaltenen Kolloidteilchen, kapillare und Solvatationskräfte, also osmotische und Quellungskräfte bewirken das Eindringen des Lösungsmittels, für das das Gel permeabel ist, und es erfolgt eine Aufweitung des strukturierten Gebildes und ein Eindiffundieren des Lösungsmittels von der Grenzschicht aus.

Ist das Gel nicht genügend elastisch, um die Ausdehnung über den ganzen Flüssigkeitsraum ausführen zu können, so wird es — eventuell nach einer gewissen Volumenvermehrung — an der Grenze gegen das Lösungsmittel in Teilchen (eventuell in Teilchenaggregate,

die weiterhin zerfallen können) dispergieren und in ein echtes Sol mit selbständig bewegten Teilchen übergehen[1]).

Insoweit so eine fortschreitende Raumerfüllung nicht durch die freie Beweglichkeit der Teilchen zustande kommt, darf man natürlich nicht von Diffusion sprechen, sondern mag den Vorgang etwa als eine „Pseudodiffusion" bezeichnen.

Dehnt sich ein gelartiges Sol nicht über den ganzen Flüssigkeitsraum aus, so werden die aus der Struktur freigewordenen Teilchen sich im freien Raum, das ist in der Flüssigkeitsschicht bewegen können, aber der Weg zurück in das Gel hinein wird ihnen versperrt sein. Durch diese räumliche Einschränkung für den eigentlichen Diffusionsvorgang entsteht, ebenso wie durch die Pseudodiffusion, eine scheinbare Beschleunigung der Diffusion[2]).

Da die lyophilen Kolloide — jedenfalls wenn das Sol nicht als unendlich verdünnt zu betrachten ist — immer mehr oder weniger Gelcharakter besitzen, werden sich Diffusion und Pseudodiffusion oft überlagern. Nur insoweit die letztere vernachlässigt werden darf, kann man die Diffusion der Kolloide auswerten und die ausgewerteten Koeffizienten weiter benutzen. Arbeitet man, was freilich zumeist die Analyse sehr erschwert, in stark verdünnter Lösung, so ist der Fehler nicht sehr gross, da ja die Gelstrukturen in starker Verdünnung geringe Festigkeit besitzen und weil auch — bekanntlich — der Diffusionskoeffizient sich auf unendliche Verdünnung bezieht.

Wahrscheinlich werden diese Vorgänge vorwiegend die Ursachen der „anomalen Diffusion" bilden, über welche KRÜGER und GRUNSKY[3]) kürzlich berichteten. Wie weit die von den Autoren vorgeschlagene Deutung daneben eine Rolle spielt, lässt sich wohl nicht leicht übersehen. Zweifellos gibt es noch eine Anzahl von anderen Umständen[4]),

---

[1]) Ein Beispiel dieser Art ist vor längerer Zeit beschrieben worden: HERZOG und GAEBEL, Kolloid-Z. **35** (1924) 193; **39** (1926) 252. [2]) Ein Beispiel dieser Art, das HERZOG und KRÜGER [Naturwiss. **14**, H. 25 (1926)] gefunden haben, dürfte Rohkautschuk in Benzol sein, bei dem die folgende Verteilung vorlag: Schicht I 60·9%, Schicht II 11·7%, Schicht III 14·2%, Schicht IV 13·3%. (Bei der „Entharzung" des Präparates ist es möglicherweise durch Oxydation stark abgebaut worden.) [3]) KRÜGER und GRUNSKY, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 161. [4]) Z. B. Heterodispersität (von der SVEDBERGschen Schule quantitativ behandelt), Einwirkung von elektrischen Ladungen, Gegenwart fremder Ionen (BRUINS), Solvatation (OSTWALD), Teilchenform usw.

durch die der Diffusionsvorgang bei kolloiden Lösungen kompliziert werden kann[1]).

Von der Rechnung kann man nicht mehr als eine Näherung unter Berücksichtigung der hauptsächlichen Störungen verlangen[2]).

---

[1]) Z. B. ergaben sich nach TISELIUS und GROSS [Kolloid-Z. **66** (1934) 11] Unterschiede zwischen den direkt gemessenen Diffusionskoeffizienten und den aus den Reibungskoeffizienten, wie sie sich aus der Sedimentationsgeschwindigkeit ergeben, berechneten. [2]) Die kürzlich mit H. KUDAR [Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 343] angegebene Rechnungsweise berücksichtigt in gewissem Umfang die „Pseudodiffusion", wenn diese sich in erträglichen Grenzen hält, und strebt überhaupt nur das an, was bestenfalls möglich ist, nämlich dem „wahren Diffusionskoeffizienten" näherzukommen. Gegenüber dieser klar ausgesprochenen Selbstbeschränkung bei der Näherungsrechnung bringt ihre Diskussion durch KRÜGER und GRUNSKY (loc. cit.) nichts Neues. Der Schluss ermangelt der Beweisführung, die weiterer experimenteller Unterlagen bedarf.

## Eingegangene Bücher.

Actualités scientifiques et industrielles. 159. Brillouin, M. L.: Exposés sur la Théorie des Quanta. IV. Les Champs „Self Consistents". 37 Seiten. (Paris: Hermann & Cie. Editeurs 1934.) 10.— Fr.

— — — 160. Brillouin, M. L.: Exposés sur la Theorie des Quanta. V. L'atome de Thomas-Fermi et la Méthode du Champ „Self-Consistent". 42 Seiten. (Paris: Hermann & Cie. Editeurs 1934.) 12.— Fr.

— — — 177. Cotton, A.: Exposés de Magnéto-Optique. I. Genard, G.: Fluorescence des Vapeurs dans le Champ magnétique. 46 Seiten. (Paris: Hermann & Cie. Editeurs 1934.) 12.— Fr.

— — — 181. de Broglie, M. L.: Exposés de Physique théorique. XIII. Une nouvelle Conception de la Lumière. 48 Seiten. (Paris: Hermann & Cie. Editeurs 1934.) 12.— Fr.

— — — 182. Mdm. P. Curie. Exposés de Radioactivité. Curie, I. und Joliot, F.: L'électron positif. 26 Seiten. (Paris: Hermann & Cie. Editeurs 1934.) 10.— Fr.

— — — 185. Mdm. P. Curie. Exposés de Radioactivité. Haissinsky, M.: Les Radiocolloïdes. 25 Seiten. (Paris: Hermann & Cie. Editeurs 1934.) 9.— Fr.

Alte Probleme — neue Lösungen in den exakten Wissenschaften. Fünf Wiener Vorträge. Zweiter Zyklus: Menger: Ist die Quadratur des Kreises lösbar? Thirring: Kann man in den Weltraum fliegen? Mark: Kann man Elemente verwandeln und komplizierte Naturstoffe herstellen? Scheminzky: Kann Leben künstlich erzeugt werden? Hahn: Gibt es Unendliches? 122 Seiten. (Leipzig und Wien: Franz Deuticke 1934.) 3.60 RM.

Brüche, E. und Scherzer, O.: Geometrische Elektronenoptik. Grundlagen und Anwendungen. XI und 332 Seiten mit einem Textbild und 403 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1934.) Geh. 26.— RM., geb. 28.40 RM.

Chalonge, D., Jausseran, C., Thovert, J.-F., Boutry, G.-A., Abribat, M., Freymann, R. und Zouckermann, R.: La densitométrie des images photographiques sans intervention de l'œil. 40 Seiten. (Paris: Editions de la Revue d'Optique Théorique et Instrumentale 1934.) Geh. 9.— Fr.

Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS. Tom III, Vol. III. 1. September. Nr. 7. Tom III, Vol. III. 21. September. Nr. 8 bis 9. Tom IV, Vol. IV. 21. Oktober. Nr. 3. Tom IV, Vol. IV. 1. November. Nr. 4. (Leningrad: 1934.)

Comptes rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS. Tom IV, Vol. IV. 11. Oktober 1934. Nr. 1 bis 2. (Leningrad: 1934.)

Cotton, A., Descamps, R., Duclaux, J. u. Jeantet, P., Darmois, E., Pauthenier, M., Bruhat, G.: La Polarimétrie en lumière ultra-violette. 36 Seiten. Geh. 7.— Fr.

Das Glas in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von M. Pirani und K. Quasebart. Bd. 8: Flachglas, von W. König, L. v. Reis und R. Simon. VI und 174 Seiten mit 112 Abbildungen. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1934.) Kart. 11.— RM.

Die chemische Analyse. Herausgegeben von Wilhelm Böttger. Bd. XXXIII. Brennecke, E., Fajans, Furman und Lang: Neuere massanalytische Methoden. XI und 211 Seiten mit 15 Abbildungen und 15 Tabellen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1935.) Geh. 18.— RM., geb. 19.80 RM.

Dizionario di Chimica. Generale e Industriale. Herausgegeben von M. Giua und Clara Giua-Lollini. Volume secondo. 1208 Seiten mit 23 Tafeln und 521 Figuren im Text. (Turin: Unione Tipografico-Editrice Torinese 1934.)

Erbbiologie. (Wissenschaftliche Woche zu Frankfurt a. M. 2. bis 9. September 1934. Bd. I. Herausgegeben von W. Kolle.) 11 Vorträge. VIII und 176 Seiten mit 75 Abbildungen. (Leipzig: Georg Thieme 1935.) Geh. 10.— RM.

Ergebnisse der technischen Röntgenkunde. Herausgegeben von J. Eggert und E. Schiebold. Bd. IV: Anwendungen der Röntgen- und Elektronenstrahlen mit besonderer Berücksichtigung organisch-chemischer Probleme. VI und 190 Seiten mit 101 Abbildungen im Text. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1934.) Geh. 18.— RM., Lw. 19.50 RM.

Feigl, F.: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl. XI und 513 Seiten mit 24 Figuren und 35 Tabellen im Text. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935.) Geh. 26.40 RM., geb. 28.— RM.

Haas, A.: Kleiner Grundriss der theoretischen Physik. VII und 183 Seiten mit 22 Figuren. (Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter & Co. 1934.) Lw. 5.30 RM.

Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Herausgegeben von A. Eucken und K. L. Wolf. Bd. VI, Abschn. I A: Hengstenberg, J. und Wolf, K.: Elektronenstrahlen und ihre Wechselwirkung mit Materie. 236 Seiten mit 182 Figuren im Text. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935.) Geh. 24.— RM.

Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Herausgegeben von A. Eucken und K. L. Wolf. Bd. VI, Abschnitt I B. Fuchs, O. und Wolf, K. L.: Dielektrische Polarisation. X und 36 Seiten mit 63 Figuren im Text. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935.) Geh. 27.— RM.

Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeb. von R. Abegg, Fr. Auerbach u. I. Koppel. IV. Bd. 3. Abt. 2. Teil B. Koppel, I.: Die Elemente der achten Gruppe des periodischen Systems. Verbindungen des Eisens. Bis B XXVI und 875 Seiten mit 198 Figuren im Text und 2 Tafeln. (Leipzig: S. Hirzel 1935.) Geh. 28.— RM.

Handbuch der Metallphysik. Herausgegeben von G. Masing. Bd. I, Teil 1. Der metallische Zustand der Materie. Dehlinger, U.: Gitteraufbau metallischer Systeme. Borelius: Grundlagen des metallischen Zustandes. Physikalische Eigenschaften der Metalle. XIII und 520 Seiten mit 213 Abbildungen im Text. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935.) Geh. 46.— RM., geb. 47.60 RM.

Hartshorne, N. H. und Stuart, A.: Crystals and the polarising Microscope. Mit einem Vorwort von G. T. Morgan. VIII und 272 Seiten. (London: Edward Arnold & Co. 1934.) 16.— s.

van Heel, A. C. V., Couder, A., Perard, A., Bricout, P.: L'emploi des liquides dans la construction des spectrographes. 20 Seiten. Geh. 5.— Fr.

Hollута, J.: Die technischen Anwendungen der physikalischen Chemie. X und 354 Seiten mit 66 Abbildungen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1934.)

Jander, G. u. Jahr, F.: Massanalyse, Theorie und Praxis der klassischen und der elektrochemischen Titrierverfahren. Bd. I (Sammlung Göschen Nr. 221). 139 Seiten mit 18 Figuren. Bd. II (Sammlung Göschen Nr. 1002). 138 Seiten mit 24 Figuren. (Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter & Co. 1935.) Leinen 1.62 RM.

Kauffmann, H.: Allgemeine und physikalische Chemie. I. Teil, 5. Aufl. (Sammlung Göschen Nr. 71). 156 Seiten mit 12 Figuren. (Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter & Co. 1935.) Leinen 1.62 RM.

KNOLL, M., OLLENDORFF, F. und ROMPE, R., unter Mitarbeit von ROGGENDORF, A.: Gasentladungstabellen. Tabellen, Formeln und Kurven zur Physik und Technik der Elektronen und Ionen. X und 171 Seiten mit 196 Textabbildungen. (Berlin: Julius Springer 1935.) Lw. 29.— RM.

Monographien aus dem Gesamtgebiete der Mikrochemie. RAPPAPORT, F.: Mikrochemie des Blutes. Mit einem Vorwort von F. SILBERSTEIN. XI und 206 Seiten mit 51 Abbildungen im Text und zahlreichen Tabellen. (Wien und Leipzig: Emil Haim & Co. 1935.) Geh. 15.— RM., geb. 16.80 RM.

Monographien aus dem Gesamtgebiete der Mikrochemie. SCHWARZ, H.: Die Mikrogasanalyse und ihre Anwendung. XI und 286 Seiten mit 52 Abbildungen im Text und 31 Tabellen. (Wien und Leipzig: Emil Haim & Co. 1935.) Geh. 21.— RM., geb. 22.80 RM.

PAWLOWSKI-DOEMENS: Die brautechnischen Untersuchungsmethoden. 4. Aufl. XVI und 356 Seiten mit 87 Abbildungen im Text und 10 Tabellen. (München und Berlin: R. Oldenbourg 1932.)

RICHTER-ANSCHÜTZ: Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. 12. Aufl. Bd. II, 1. Hälfte: Carbocyclische Verbindungen Naturstoffe und freie organische Radikale. 1. Hälfte: Alicyclische Verbindungen und Naturstoffe. Bearbeitet von BUTENANDT, LIPP, NIEDERLÄNDER, REINDEL und ROCHUSSEN. IX und 636 Seiten. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935.) Geh. 38.— RM., geb. 40.— RM.

Safety in Mines Research Board. Paper No. 88. PAYMAN, W. und WOODHEAD, D. W.: The Pressure Wave sent out by an Explosive. Part III. — Spark Photographs with permitted Explosives. 23 Seiten mit 9 Tafeln. (London: Majesty's Stationery Office 1934.) 1.— s.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von R. PUMMERER. Neue Folge. Heft 24. WINKEL, A. und JANDER, G.: Schwebstoffe in Gasen. Aerosole. 116 Seiten mit 37 Abbildungen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1934.) Geh. 7.50 RM.

SCHENCK, H.: Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse. II. Bd. VIII und 274 Seiten mit 148 Textabbildungen und 4 Tafeln. (Berlin: Julius Springer 1934.) Lw. 28.50 RM.

SCHMIDT, J.: Das Kohlenoxyd. Seine Bedeutung und Verwendung in der technischen Chemie. VIII und 235 Seiten mit 44 Abbildungen und 51 Tabellen. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935.) Geh. 15.— RM., geb. 16.50 RM.

SEMENOFF, N.: Chemical Kinetics and Chain Reactions. XII und 480 Seiten. (Oxford: Clarendon Press 1935.) 35 s net.

Technical Physics of the USSR. Vol. I, No. 1. Editor A. JOFFE. Assistent Editor: S. GUTIN. 117 Seiten. (Leningrad: State Technical Theoretical Press 1934.)

The Technology Reports of the Tôhoku Imperial University, Sendai, Japan. Vol. XI, No. 3. 150 Seiten. (Sendai (Japan): Tôhoku University 1934.)

TOMASCHEK, R.: Grimsehls Lehrbuch der Physik. II. Bd., 2. Teil. 6. Aufl. VII und 426 Seiten mit 313 Abbildungen im Text. (Leipzig und Berlin: B. G. Teubner 1934.) Lw. 14.— RM.

ZIMMER, E.: Umsturz im Weltbild der Physik. Gemeinverständlich dargestellt. Mit einem Geleitwort von M. PLANCK. 2. Aufl. 267 Seiten mit 58 Abbildungen. (München: Knorr & Hirth G. m. b. H. 1934.) Geh. 4.50 RM., Lw. 5.70 RM.